

MODELLIERUNG VON
SCHÜTTSCHICHTREAKTOREN
FÜR REAKTIONEN
MIT HOHER WÄRMETÖNUNG

von

Günter Panthel

Erlangen, 1977

MODELLIERUNG VON SCHÜTTSCHICHTREAKTOREN
FÜR REAKTIONEN MIT HOHER WÄRMETÖNUNG

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt

von

Günter Panthel

Erlangen, 1977

Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 25. 4. 1977

Tag der Promotion: 15. 7. 1977

Dekan: Prof.Dr.H.J.Schneider

Berichterstatter: Prof.Dr.H.Hofmann

Prof.Dr.S.Peter

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Theoretische Grundlagen
 - 2.1 Laborreaktoren zur Bestimmung kinetischer Parameter heterogen-katalytischer Reaktionen
 - 2.1.1 Differentialreaktoren
 - 2.1.2 Integralreaktoren
 - 2.2 Mathematische Modelle für Schütttschichtreaktoren
 - 2.2.1 Das pseudohomogene Reaktormodell
 - 2.2.2 Das heterogene Reaktormodell
 - 2.3 Ermittlung von Parameterwerten aus integralen Meßdaten
3. Praktisches Beispiel
 - 3.1 Reaktionsmechanismus
 - 3.2 Versuchsanlage zur Methanoloxydation
 - 3.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage
 - 3.2.2 Versuchsanlage zur Konzentrationsbestimmung innerhalb der Schütttschicht
 - 3.2.3 Versuchsdurchführung
 - 3.3 Analytik
 - 3.3.1 Bestimmung der Methanolkonzentration
 - 3.3.2 Bestimmung der Dimethylätherkonzentration
 - 3.3.3 Bestimmung der Formaldehydkonzentration
 - 3.3.4 Bestimmung der CO-Konzentration
 - 3.4 Katalysator
4. Versuchsergebnisse
 - 4.1 Methanolbilanz eines Versuches als Beispiel
 - 4.2 Weitere Versuchsergebnisse
5. Versuchsauswertung
 - 5.1 Kinetik und Thermodynamik der untersuchten Reaktion
 - 5.2 Reaktormodell
 - 5.3 Rechenprogramm zur Auswertung der Versuchsergebnisse

- 5.4 Problemspezifische Angaben
 - 5.4.1 Werte der eingelesenen Daten
 - 5.4.2 Berechnung der Zielfunktion
 - 5.4.3 Statistische Beurteilung der Ergebnisse
- 6. Ergebnisse der Berechnungen
 - 6.1 Übereinstimmung von Experiment und Berechnung
 - 6.2 Diskussion der Ergebnisse
- 7. Zusammenfassung
- 8. Symbolverzeichnis
- 9. Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Heterogen katalytische Gasphasereaktionen, insbesondere solche, bei denen die Reaktionen an der Oberfläche fester Stoffe und/oder innerhalb poröser fester Stoffe ablaufen, spielen in der chemischen Technik eine bedeutende Rolle. Chemische Erzeugnisse, die durch Umsetzungen aufgrund solcher Reaktionen hergestellt werden, gehören zu den wichtigsten und mengenmäßig bedeutendsten Grund-, Zwischen- und Endprodukten der Chemie. Erwähnt seien hier die Ammoniak- und Methanolsynthese, die Umsetzung von Äthylen zu Äthylenoxyd oder 1,2-Dichloräthan, die Erzeugung von Vinylchlorid dem Monomeren des Polyvinylchlorids, die Oxydation oder Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd und die Herstellung von Dicarbonsäuren und deren Anhydride.

Produktionsanlagen, deren Kapazität 100 000 t/ja weit übersteigen, sind bei solchen Verfahren nicht selten. Aufgrund der in solchen Anlagen umgesetzten großen Stoffmengen bewirken auch nur geringfügige Verbesserungen in der Reaktionsführung große wirtschaftliche Vorteile.

Für heterogen katalytische Gasphasereaktionen sind Stoff- und Wärmeaustauschvorgänge zwischen den Phasen charakteristisch. Die Geschwindigkeit dieser Austauschvorgänge ist in vielen Fällen maßgebend für den zeitlichen Ablauf der Gesamtreaktion. Die Aufklärung und Kenntnis, d.h. die mathematische Beschreibung dieser Phänomene ist daher besonders wichtig.

Im Rahmen der Aufgabenstellung dieser Arbeit sollte für eine großtechnisch durchgeführte Reaktion die Kenntnis der oben erwähnten Vorgänge vertieft werden, um damit die Aussagefähigkeit über die im Reaktor ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse zu verbessern.

Als Modellreaktion wurde die großtechnisch in einem Rohrbündelreaktor durchgeführte stark exotherme Oxydation von Methanol zu Formaldehyd nach dem Luftüberschußverfahren (Montecatini-Verfahren) an einem Eisen-Molybdän-Titan-Oxyd Katalysator gewählt. Die an einem Modellreaktor durchgeführten Untersuchungen sollten dazu dienen, die Vorhersage des Reaktorverhaltens für unterschiedliche Betriebsbedingungen zu verbessern und das dann zu erwartende Produktspektrum zu erfassen. Dies sollte erreicht werden durch ein möglicherweise zu erweiterndes Reaktionsmodell, durch die Verwendung eines mehrdimensionalen Reaktormodells und dessen Gegenüberstellung den heute üblichen eindimensionalen Modellen.

2. Theoretische Grundlagen

Wegen der Komplexität der Strömungs- und Mischvorgänge in einem Schütttschichtreaktor ist es unmöglich dessen Verhalten exakt zu beschreiben. Daher ist es stets erforderlich, eine annähernde Beschreibung der tatsächlichen Vorgänge mit einem sogenannten Reaktormodell vorzunehmen. Ein solches Reaktormodell stellt mit Hilfe von mathematischen Ausdrücken eine Beziehung zwischen den Eingangs- und Ausgangsvariablen des Prozesses her und beurteilt den Einfluß sogenannter Prozeßparameter. Prozeßparameter sind diejenigen Größen eines Reaktormodells, die während des Prozesses einen bestimmten konstanten Wert beibehalten, sofern ihre Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit nicht berücksichtigt werden muß. Dies können sein geometrische Parameter (Reaktorabmessungen), physikalische Parameter (spez. Wärmen, Dichten, Wärmeleitfähigkeiten), thermodynamische Parameter (Gleichgewichtskonstanten, kritische Temperaturen und Drucke), chemische bzw. kinetische Parameter (Aktivierungsenergien, Stoßfaktoren, Reaktionsordnungen) und Betriebsparameter (Kühlmitteltemperatur, Druck, Eingangskonzentration). Für die Auslegung eines chemischen Reaktors müssen die Werte dieser Parameter bekannt sein und ein geeignetes mathematisches Modell für den Reaktor vorliegen.

Die Werte für die geometrischen Parameter und die Betriebsparameter sind in jedem Fall vorhanden. Für die physikalischen und thermodynamischen Parameter stehen im allgemeinen Wertetabellen oder Korrelationsbeziehungen zur Verfügung mit deren Hilfe die Werte dieser Parameter bestimmt oder zumindest näherungsweise berechnet werden können. Im Gegensatz dazu ist zur Zeit noch keine Vorgehensweise bekannt, Werte der kinetischen Parameter für eine chemische Reaktion auch nur näherungsweise vorauszubestimmen. Daher ist es notwendig diese Parameterwerte experimentell zu bestimmen. Prinzipiell können solche Untersuchungen im Labormaßstab,

in halbtechnischen Versuchsanlagen oder auch in Großanlagen durchgeführt werden. Man kann jedoch die Versuchsbedingungen sehr viel schneller und einfacher in einem Laborreaktor variieren. Zunächst sollen einige Grundtypen solcher Laborreaktoren zur Bestimmung kinetischer Parameter heterogen-katalytischer Reaktionen kurz beschrieben werden, dann werden mathematische Modelle für Schütttschichtreaktoren behandelt und schließlich wird die Vorgehensweise gezeigt, wie aus den Meßergebnissen eines Laborreaktors und dem entsprechenden Reaktormodell Werte für die kinetischen Parameter erhalten werden können.

2.1 Laborreaktoren zur Bestimmung kinetischer Parameter heterogen-katalytischer Reaktionen

2.1.1 Differentialreaktoren

Unter einem Differentialreaktor versteht man einen Reaktor, dessen Umsatz so gering ist, daß man für die Umsatz- bzw. Bildungsgeschwindigkeit eines Stoffes A_i mit guter Näherung schreiben kann (für volumenbeständige Reaktionen, ausgenommen Nullter Ordnung)

$$\frac{dc_i}{dt} \approx \frac{1}{\tau} (c_{i0} - c_i) \quad 2.1.1-1$$

bzw.

$$r(c_i, T) \approx r(c_{i0}, T_0) \approx \frac{1}{\tau} (c_{i0} - c_i) \quad 2.1.1-2$$

Um zu erreichen, daß diese Approximation zulässig ist, kann man entweder das Reaktorvolumen sehr klein oder den volumetrischen Durchsatz sehr groß wählen. Dies hat zur Folge, daß sowohl die Verweilzeit τ als auch die Differenz zwischen Eingangs- und Ausgangskonzentration klein ist. Der Absolutwert der Konzentrationsdifferenz hängt natürlich von der Verweilzeit und der Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Aufgrund des geforderten geringen Umsatzes kann man daher auch bei stark exothermen Reaktionen einen nahezu isothermen Betrieb des Reaktors erreichen und der gemessenen Umsatz- bzw. Bildungsgeschwindigkeit einer Komponente ganz bestimmte Werte von Temperatur, Druck und Konzentration zuordnen. Ein weiterer Vorteil des Differentialreaktors ist, daß er sich durch ein algebraisches Gleichungssystem beschreiben läßt, womit die Auswertung der Meßergebnisse erleichtert wird.

Die Forderung einer möglichst kleinen Konzentrationsdifferenz zwischen Eingang und Ausgang des Reaktors deutet jedoch auf eine Schwäche dieses Reaktortyps hin: Von der Analytik wird eine sehr hohe Meßgenauigkeit gefordert. Insbesondere können unerwünschte Nebenprodukte, die in kleinen Mengen bei der Reaktion anfallen, kaum noch analysiert werden.

Diesen Nachteil des Differentialreaktors kann man teilweise durch den sogenannten Kreislaufreaktor beheben. Der Kreislaufreaktor ist ein Differentialreaktor bei dem ein im Vergleich zum Zulaufstrom sehr großer Stoffstrom vom Reaktorausgang zum Reaktoreingang zurückgeführt wird. Damit ist der Konzentrationsabfall über dem Reaktor und die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor wieder sehr klein, jedoch die Konzentrationsdifferenz zwischen Zu- und Ablauf groß und gut meßbar. Aus der Kenntnis der Konzentrationsdifferenz zwischen Zulauf und Ablauf, dem sogenannten Kreislaufverhältnis ψ -

$$\psi = \frac{\text{Zurückgeführter Strom}}{\text{Zulaufstrom}}$$

- und der Verweilzeit τ kann man auf den Konzentrationsabfall über den Reaktor schließen und die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wie beim Differentialreaktor vornehmen.

Beim Kreislaufreaktor können jedoch Dosierprobleme auftreten, da oft die Forderung nach einem großen Kreislaufverhältnis ($\psi > 50$) besteht. Nachteilig bei beiden Reaktortypen ist der verhältnismäßig große Versuchsaufwand wenn ein weiterer Bereich experimenteller Bedingungen untersucht werden muß.

Hinsichtlich näherer Einzelheiten über Differential- und Kreislaufreaktoren soll hier auf die Literatur verwiesen werden [2.1, 2.2, 2.3, 2.4] .

2.1.2 Integralreaktoren

Integralreaktoren haben den Vorteil, daß bei ihnen hohe Umsätze zulässig sind. Damit ist man bis zu einem gewissen Grade frei davon, so ausgefeilte Meßmethoden, wie sie für einen Differentialreaktor notwendig sind, anzuwenden. Die unterschiedlich hohen Umsätze werden dabei durch Änderung der Reaktionsdauer erreicht. Die Reaktionsdauer ist die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor. Sie wird bei einem Integralreaktor als Quotient aus dem Gewicht der Katalysatorschüttung und dem über den Reaktor geschickten Mengestrom des Reaktionsgemisches bestimmt. Die Verweilzeit kann also entweder durch eine Variation des Gewichtes der Katalysatorschüttung oder durch eine Variation des Durchsatzes an Reaktionsgemisch verändert werden. Ist man in der Lage den Prozeß isotherm zu führen, z.B. bei geringer Wärmetönung der Reaktion, so erhält man bei einem Integralreaktor für unterschiedliche Verweilzeiten eine sogenannte Umsatz-Verweilzeit-Isotherme. Durch Differentiation dieser Kurve nach der Verweilzeit erhält man die Reaktionsgeschwindigkeit für die eingestellte Temperatur bei unterschiedlichen Vorumsätzen. Führt man dies für verschiedene Temperaturen durch, so erhält man schließlich die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Umsatz.

Bei exothermen Reaktionen ist es schwierig auch durch gute Mantelkühlung einen isothermen Betrieb des Reaktors zu gewährleisten. Hier kann man jedoch den Katalysator durch inertes Material verdünnen oder man läßt Schichten von aktiven und inertem Material sich abwechseln [2.5] . Trotzdem wird man bei schnellen und stark exothermen Reaktionen ein ausgeprägtes Temperaturprofil längs des Reaktors nicht verhindern können. Dieses Temperaturprofil muß dann genau ausgemessen werden, um eine Auswertung der nichtisothermen Meßwerte zu ermöglichen.

Als Vorteil der Integralreaktoren gegenüber den Differentialreaktoren erweist sich, daß sie experimentell problemloser und mit geringerem Aufwand zu betreiben sind. Dies trifft insbesondere bei stark exothermen Reaktionen zu.

Nachteilig bei einem Integralreaktor ist, daß die Bilanzgleichungen Differentialgleichungen sind im Gegensatz zu den algebraischen Gleichungen der Differentialreaktoren. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß der gemessene Umsatz durch ein im allgemeinen komplexes Zusammenspiel von Wärme- und Stofftransportphänomenen und der Kinetik der betreffenden chemischen Reaktion zustande kommt.

Heute ist man jedoch in der Lage diese Nachteile durch die Benutzung von schnellen Digitalrechnern bei der Auswertung der Meßergebnisse auszugleichen. Sie ermöglichen die Anwendung von effektiven Integrations- und Optimier Routinen [2.6] .

Neben den bisher angesprochenen Laborreaktoren werden auch Rührkesselreaktoren oder Wirbelschichtreaktoren benutzt, um kinetische Parameter heterogen-katalytischer Reaktionen zu bestimmen. Eine gute Abhandlung über diese Reaktoren bzw. über spezielle Bauarten von Integral- und Differentialreaktoren findet man in [2.4] und [2.7] .

2.2 Mathematische Modelle für Schütttschichtreaktoren

Zu Beginn des Abschnitts 2. wurde bereits kurz die Notwendigkeit für die Erstellung eines mathematischen Modells zur annähernden Beschreibung des realen Verhaltens eines Schütttschichtreaktors angesprochen. Je nach Anzahl und Art der getroffenen Vereinfachungen gegenüber dem realen Verhalten von Reaktoren ist die Lösung dieser mathematischen Modelle mehr oder weniger schwierig. Darüberhinaus wird dadurch festgelegt wie viele und welche Parameterwerte bekannt sein müssen, um die Modellgleichung bzw. das Modellgleichungssystem zu lösen. Die Modelle zur Beschreibung der Vorgänge in einem Schütttschichtreaktor und dessen Verhalten bei heterogen-katalytischen Fluid-Feststoffreaktionen lassen sich wie folgt klassifizieren:

1. Das ein- bzw. zweidimensionale pseudohomogene Reaktormodell
2. Das ein- bzw. zweidimensionale heterogene Reaktormodell
3. Das ein- bzw. zweidimensionale pseudohomogene Zellenmodell
4. Das ein- bzw. zweidimensionale heterogene Zellenmodell

Eindimensionale Reaktormodelle berücksichtigen in axialer Richtung auftretende Temperatur-, Konzentrations- und Druckprofile. Zu zweidimensionalen Reaktormodellen geht man über, wenn die radialen Temperatur- und/oder Konzentrationsprofile nicht mehr vernachlässigbar klein sind. Das Druckprofil in radialer Richtung ist in praktisch allen Fällen vernachlässigbar klein.

Die Ausbildung von mehr oder weniger starken Profilen in radialer Richtung hängt z.B. ab vom Reaktordurchmesser, der Querschnittsbelastung, der Reaktionsenthalpie der betreffenden Reaktion usw. .

Die oben angeführten Reaktormodelle werden in den folgenden Fällen angewandt:

1. Das pseudohomogene Reaktormodell kann dann herangezogen werden, wenn Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen zwischen der fluiden Phase und der soliden Phase nicht berücksichtigt werden müssen. Über die Anwendbarkeit des pseudohomogenen Reaktormodells kann man mit Hilfe eines Gütekriteriums entscheiden. Ein solches Kriterium könnte z.B. eine obere Grenze setzen für die zulässige Abweichung zwischen berechneten und zur Kontrolle des Modells gemessenen Werten.
2. Das heterogene Reaktormodell berücksichtigt im Gegensatz zum pseudohomogenen Reaktormodell die Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen zwischen der fluiden Phase und den Feststoffpartikeln. Es muß angewandt werden, wenn z.B. ein vorgegebenes Kriterium nicht mehr erfüllt ist. Dies kann insbesondere bei sehr stark exothermen Reaktionen (Reaktionswärme $> 120 \text{ KJ/kmol}$) eintreten.
3. Zellenmodelle besitzen gegenüber den beiden erstgenannten Reaktormodellen den Vorteil, daß sie für den instationären Fall mathematisch einfacher zu formulieren und damit auch zu lösen sind. Sie bestehen dann aus einem gewöhnlichen Differentialgleichungssystem gegenüber den partiellen Differentialgleichungssystemen des pseudohomogenen bzw. heterogenen Reaktormodells.
Für den stationären Fall bestehen die Zellenmodelle aus einem algebraischen Gleichungssystem, dessen Lösung aber wegen der Nichtlinearität (jede Gleichung enthält einen Reaktionstherm) im allgemeinen keine Erleichterung gegenüber der Lösung der dann gewöhnlichen Differentialgleichungs-

systeme der beiden zuvor genannten Reaktormodelle bringt.

Da in vielen Fällen – besonders in der Praxis – die stationären Betriebszustände eines Reaktors von größerem Interesse sind als die instationären Betriebszustände, entfallen damit die Vorteile der Zellenmodelle. Im Folgenden soll daher nur näher auf das ein- bzw. zweidimensionale pseudohomogene und heterogene Reaktormodell eingegangen werden. Dabei werden beide Reaktormodelle zweidimensional abgeleitet, da das jeweilige eindimensionale Reaktormodell eine Vereinfachung des allgemeineren zweidimensionalen Modells darstellt.

2.2.1 Das pseudohomogene Reaktormodell

Das hier dargestellte zweidimensionale pseudohomogene Reaktormodell berücksichtigt sowohl axiale als auch radiale Temperatur- und Konzentrationsprofile im Reaktor. Es soll aufgestellt werden für einen realen Festbettreaktor, in dem heterogen-katalytische Gas-Feststoffreaktionen ablaufen. Der Reaktor wird nicht-isotherm betrieben. Die nachstehend aufgestellten Wärme- und Stoffbilanzgleichungen gelten unter folgenden vereinfachenden Annahmen:

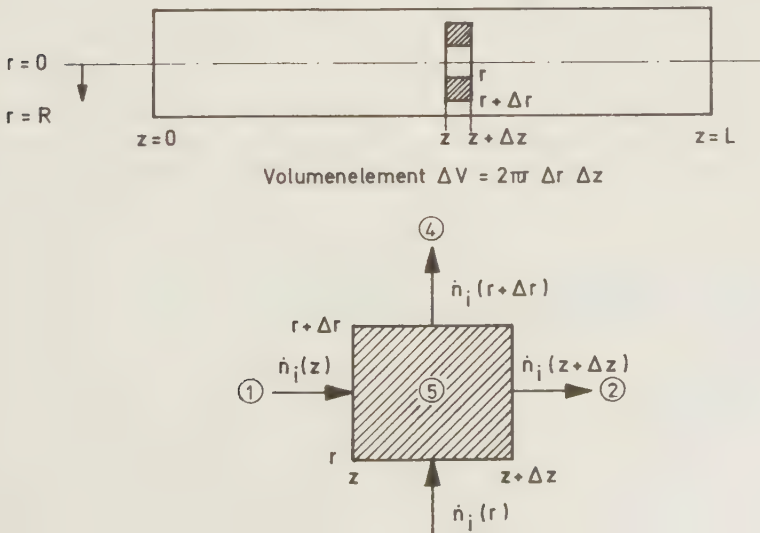
1. Im Reaktor laufen mehrere Reaktionen ab: $\sum_{j=1}^M v_{ij} A_i = 0, i=1, N.$

Hierbei zählt der Laufindex i die Anzahl der Komponenten und j die Anzahl der Reaktionen.

2. Das in Wirklichkeit zweiphasige System wird als hypothetisches anisotropes Kontinuum mit sog. effektiven Eigenschaften betrachtet, d.h. Gradienten zwischen der fluiden Phase und der Feststoffphase werden vernachlässigt. Das relative Leerraumvolumen ϵ [m^3 Leerraum/ m^3 Reaktor] ist konstant.

3. Transportvorgänge von Wärme und Stoff, die nicht durch Konvektion erfolgen, lassen sich durch jeweils einen Parameter in jeder Richtung beschreiben. Es wird angenommen, daß die Parameterwerte unabhängig sind vom geometrischen Ort im Reaktor.
4. Der Wärmetransportwiderstand in radialer Richtung setzt sich aus zwei hintereinandergeschalteten Widerständen zusammen: Dem Widerstand in der Schüttung selbst (Parameter ist $\lambda_{r,eff}$ KJ/m s K) und einem Wandwiderstand in einem schmalen Grenzbereich an der Reaktorinnenwand (Parameter ist α_w KJ/m² s K).
5. Ein Druckprofil in radialer Richtung wird vernachlässigt. In axialer Richtung wird ein linearer Druckabfall angenommen. Infolgedessen entfällt die Impulsbilanz.
6. Es wird Radialsymmetrie vorausgesetzt.

Massenbilanz für eine Komponente A_i über ein Volumenelement ΔV :



Die Molenströme $\dot{n}_i$ [kmol A_i /s] setzen sich in axialer Richtung aus einem konvektiven und einem molekularen Anteil zusammen, in radialer Richtung bestehen sie nur aus einem molekularen Anteil. Im Einzelnen gilt:

$$\dot{n}_i(z) = 2 \pi r \Delta r (u \cdot c_i)_z - 2 \pi r \Delta r D_{z, \text{eff}} \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_z \quad (1)$$

In dieser Gleichung ist u [m/s] die Leerraumgeschwindigkeit, c_i [kmol A_i /m³] die auf das Reaktorvolumen bezogene molare Konzentration, ϵ [m³/m³] das relative Leerraumvolumen und $D_{z, \text{eff}}$ [m²/s] der effektive axiale Dispersionskoeffizient.

Für die übrigen Molenströme gilt entsprechend:

$$\dot{n}_i(z + \Delta z) = 2 \pi r \Delta r (u \cdot c_i)_{z + \Delta z} - 2 \pi r \Delta r D_{z, \text{eff}} \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_{z + \Delta z} \quad (2)$$

$$\dot{n}_i(r) = - 2 \pi r \Delta z D_{r, \text{eff}} \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \Big|_r \quad (3)$$

$$\dot{n}_i(r + \Delta r) = - 2 \pi r \Delta z D_{r, \text{eff}} \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \Big|_{r + \Delta r} \quad (4)$$

Der Reaktionsterm lautet:

$$\sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot r_j \cdot 2 \pi r \Delta r \Delta z \quad (5)$$

Hierbei ist der stöchiometrische Koeffizient v_{ij} positiv für Produkte und negativ für Ausgangsstoffe. Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt

$$r_j \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right] = r_{js} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kgKats}} \right] \cdot \rho_{\text{Schütt}} \left[\frac{\text{kgKat}}{\text{m}^3} \right]$$

Die Konzentrationsänderung von c_i in Abhängigkeit von der Zeit

im Volumenelement ΔV ist damit:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} 2\pi r \Delta r \Delta z = (1) - (2) + (3) - (4) + (5)$$

Teilt man diese Gleichung durch $2\pi r \Delta r \Delta z$ und läßt anschließend Δr und Δz gegen Null streben, so erhält man als Massenbilanz:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} = & - \frac{\partial}{\partial z} (u c_i) + D_{z, \text{eff}} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + D_{r, \text{eff}} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + \\ & + \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j \end{aligned} \quad 2.2.1-1$$

In gleicher Weise erhält man die Gleichung für die Enthalpiebilanz zu :

$$\begin{aligned} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = & - \frac{\partial}{\partial z} (c_p u T) + \lambda_{z, \text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \lambda_{r, \text{eff}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \\ & + \sum_{j=1}^M (-\Delta H)_j r_j \end{aligned} \quad 2.2.1-2$$

Die Massenbilanzen und die Enthalpiebilanz stellen ein $(N+1)$ -dimensionales System partieller und wegen des Reaktionsterms nicht-linearer Differentialgleichungen 2. Ordnung in den drei unabhängigen Variablen t, z und r dar. Selbst die stationären Bilanzgleichungen, d.h. die Ableitungen der abhängigen Variablen nach der Zeit sind Null, sind noch partielle Differentialgleichungen vom elliptischen Typ.

Zur Lösung des Differentialgleichungssystems 2.2.1-1 und 2.2.1-2 sind für jede Differentialgleichung vier Randbedingungen erforderlich. Für die Massenbilanz (2.2.1-1) lauten sie:

$$1. \text{ Randbedingung: } \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \quad \text{für } r = 0 \quad \text{und alle } z$$

$$2. \text{ Randbedingung: } \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \quad \text{für } r = R \quad \text{und alle } z$$

$$3. \text{ Randbedingung: } \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad \text{für } z = L \quad \text{und alle } r$$

$$4. \text{ Randbedingung: } u c_{i0} = u c_i - D_{z,\text{eff}} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad \text{für } z = 0 \quad \text{und alle } r$$

und für die Enthalpiebilanz (2.2.1-2)

$$1. \text{ Randbedingung: } \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{für } r = 0 \quad \text{und alle } z$$

$$2. \text{ Randbedingung: } \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad \text{für } z = L \quad \text{und alle } r$$

$$3. \text{ Randbedingung: } u \rho_0 c_p T_0 = u \rho c_p T - \lambda_{z,\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{für } z = 0 \quad \text{und alle } r$$

$$4. \text{ Randbedingung: } - \lambda_{r,\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_w (T - T_w) \quad \text{für } r = R \quad \text{und alle } z$$

Die Einführung von dimensionslosen Koordinaten

$$r^* = \frac{r}{R}, \quad z^* = \frac{z}{L}, \quad \vartheta = \frac{T}{T_0}, \quad \vartheta_w = \frac{T_w}{T_0}, \quad c_i^* = \frac{c_i}{c_{k0}} \quad \text{wobei } k \in 1 \dots M, t^* = \frac{t u}{d_p}$$

und der dimensionslosen Kennzahlen

$$Pe_{z,m} = \frac{u d_p}{D_{z,\text{eff}}} \quad Pe_{r,m} = \frac{u d_p}{D_{r,\text{eff}}} \quad Pe_{z,h} = \frac{u \rho c_p d_p}{\lambda_{z,\text{eff}}}$$

$$Pe_{r,h} = \frac{u \rho c_p d_p}{\lambda_{r,\text{eff}}} \quad Bi = \frac{\alpha_w R}{\lambda_{r,\text{eff}}}$$

überführt Gleichung 2.2.1-1 in

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i^*}{\partial t^*} = & - \left(\frac{d_p}{L} \right) \left(\frac{\partial c_i^*}{\partial z^*} + \frac{c_i^*}{u} \frac{\partial u}{\partial z^*} \right) + \left(\frac{d_p}{L} \right)^2 \frac{1}{Pe_{z,m}} \frac{\partial^2 c_i^*}{\partial z^{*2}} + \\ & + \left(\frac{d_p}{R} \right)^2 \frac{1}{Pe_{r,m}} \left(\frac{\partial^2 c_i^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial c_i^*}{\partial r^*} \right) + \frac{d_p}{c_{ko} u} \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j \end{aligned} \quad 2.2.1-3$$

mit den dimensionslosen Randbedingungen:

1. Randbedingung: $\frac{\partial c_i^*}{\partial r^*} = 0$ für $r^* = 0$ und $0 \leq z^* \leq 1$
2. Randbedingung: $\frac{\partial c_i^*}{\partial r^*} = 0$ für $r^* = 1$ und $0 \leq z^* \leq 1$
3. Randbedingung: $\frac{\partial c_i^*}{\partial z^*} = 0$ für $z^* = 1$ und $0 \leq r^* \leq 1$
4. Randbedingung: $c_i^* = c_{i0}^* + \left(\frac{d_p}{L} \right) \cdot \frac{1}{Pe_{z,m}} \frac{\partial c_i^*}{\partial z^*}$ für $z^* = 0$ und $0 \leq r^* \leq 1$

Die dimensionslose Enthalpiebilanz lautet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta}{\partial t^*} = & - \left(\frac{d_p}{L} \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial z^*} + \left(\frac{d_p}{L} \right)^2 \cdot \frac{1}{Pe_{z,h}} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^{*2}} + \\ & + \left(\frac{d_p}{R} \right)^2 \frac{1}{Pe_{r,h}} \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial \vartheta}{\partial r^*} \right) + \frac{d_p}{c_p u T_{O,j=1}} \sum_{j=1}^M (-\Delta H)_j r_j \end{aligned} \quad 2.2.1-4$$

mit den dimensionslosen Randbedingungen:

1. Randbedingung: $\frac{\partial \vartheta}{\partial r^*} = 0$ für $r^* = 0$ und $0 \leq z^* \leq 1$
2. Randbedingung: $\frac{\partial \vartheta}{\partial z^*} = 0$ für $z^* = 1$ und $0 \leq r^* \leq 1$
3. Randbedingung: $\vartheta = 1 + \left(\frac{d_p}{L} \right) \frac{1}{Pe_{z,h}} \frac{\partial \vartheta}{\partial z^*}$ für $z^* = 0$ und $0 \leq r^* \leq 1$
4. Randbedingung: $\frac{\partial \vartheta}{\partial r^*} = -Bi (\vartheta - \vartheta_w)$ für $r^* = 1$ und $0 \leq z^* \leq 1$

Das oben abgeleitete Gleichungssystem für das zweidimensionale pseudohomogene Reaktormodell läßt sich leicht in das eindimensionale pseudohomogene überführen, da bei diesem wegen der Konstanz der Werte für die Temperatur und Konzentration über den Reaktorquerschnitt deren Ableitungen nach der Variablen r Null werden. Die Bilanzgleichungen für das eindimensionale pseudohomogene Reaktormodell lauten:

$$\begin{aligned} \text{Massenbilanz: } \frac{\partial c_i^*}{\partial t^*} = & - \left(\frac{d_p}{L}\right) \left(\frac{\partial c_i^*}{\partial z^*} + \frac{c_i^*}{u} \frac{\partial u}{\partial z^*}\right) + \left(\frac{d_p}{L}\right)^2 \frac{1}{Pe_{z,m}} \frac{\partial^2 c_i^*}{\partial z^{*2}} + \\ & + \frac{d_p}{c_{ko} u} \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j \end{aligned} \quad 2.2.1-5$$

$$\begin{aligned} \text{Enthalpiebilanz: } \frac{\partial \vartheta}{\partial t^*} = & - \left(\frac{d_p}{L}\right) \frac{\partial \vartheta}{\partial z^*} + \left(\frac{d_p}{L}\right)^2 \cdot \frac{1}{Pe_{z,h}} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^{*2}} + \\ & + \frac{d_p}{\rho c_p u T_o} \sum_{j=1}^M (-\Delta H)_j r_j \end{aligned} \quad 2.2.1-6$$

Wie schon erwähnt gelten die Gleichungen 2.2.1-1 bis 2.2.1-6 streng genommen nur dann, wenn die Voraussetzungen 1. bis 6. erfüllt sind bzw. die tatsächlichen Abweichungen von diesen Voraussetzungen nur geringfügig sind. In der Literatur werden von mehreren Autoren Kriterien angegeben, mit deren Hilfe man die Zulässigkeit der gemachten Vereinfachungen überprüfen kann. So gibt Mears [2.8] z.B. eine Grenze an bis zu der der tatsächlich auftretende Konzentrationsunterschied zwischen der soliden und fluiden Phase vernachlässigt werden kann und Benenati und Brosilow [2.9] beschäftigten sich mit der Frage inwieweit die Reaktorwand das als konstant angesehene relative Leerraumvolumen ϵ beeinflußt. Young und Finlayson [2.10] geben eine Beziehung an, mit der man den Einfluß der axialen Dispersion in einem nichtisothermen Schütttschichtreaktor abschätzen kann.

2.2.2 Das heterogene Reaktormodell

Das im folgenden beschriebene zweidimensionale heterogene Reaktormodell berücksichtigt neben den axialen und radialen Profilen der Temperatur und der Konzentration auch die Temperatur- und Konzentrationsdifferenz zwischen der fluiden und der soliden Phase und erlaubt damit bei Kenntnis aller Parameterwerte eine bessere Vorhersage des Reaktorverhaltens. Die fluide und die solide Phase werden als Kontinuum betrachtet, die jeweiligen Enthalpie- und Massenbilanzgleichungen sind miteinander über die an der Phasengrenze geltenden Randbedingungen gekoppelt.

Die hier aufgestellten Bilanzgleichungen gelten unter den nachstehend aufgeführten vereinfachenden Annahmen:

1. Im Katalysatorkorn findet nur eine einzige Reaktion $A_1 \longrightarrow A_2$ statt.
2. Die Katalysatorpartikel sind Kugeln. Bei stückigen Katalysatorpartikeln wird mit dem äquivalenten Kugeldurchmesser gerechnet.
3. Es wird Radialsymmetrie vorausgesetzt.
4. Für den Stofftransport und den Wärmetransport in axialer Richtung ist nur die fluide Phase verantwortlich.
5. Das System befindet sich im stationären Zustand.
6. Die spez. Wärme C_p und die Reaktionswärme $(-\Delta H)_R$ sind konstant, d.h. sie sind unabhängig vom Ort, von der Temperatur und von der Konzentration.
7. Die Eigenschaften der Katalysatorschüttung (ϵ) ändern sich nicht.
8. Die Umgebungstemperatur des Reaktors ist konstant.
9. Der radiale Dispersionskoeffizient und die radiale Wärmeleitfähigkeit sind unabhängig von der Längs- und der Radialkoordinate des Reaktors.

I. Massen- und Enthalpiebilanz für die solide Phase

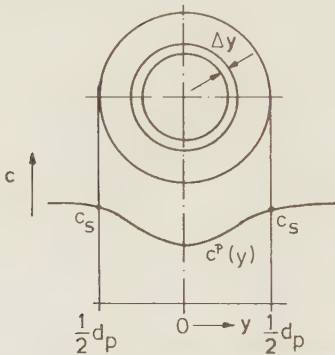


Abb. 2.2.2-1 Konzentrationsverlauf für die vergehende Komponente A_1 in einem porösen Korn bei einer exothermen Reaktion.

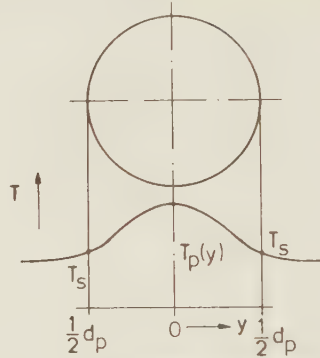


Abb. 2.2.2-2 Temperaturverlauf in einem porösen Korn bei einer exothermen Reaktion.

Die Massenbilanz für eine Kugelschale der Dicke Δy für die vergehende Komponente A_1 lautet in Worten:

Anzahl der Mole A_1 , die durch die Kugel- fläche $4 \pi (y + \Delta y)^2$ in Richtung Korninneres eintreten	=	Anzahl der Mole A_1 , die durch die Kugel- fläche $4 \pi y^2$ in Rich- tung Korninneres aus- treten	+	Anzahl der Mole A_1 , die bei der Reak- tion ver- braucht wer- den
--	---	---	---	---

Damit lässt sich die Massenbilanz wie folgt schreiben

$$\dot{n}_1 \Big|_{y+\Delta y} \cdot 4 \pi (y + \Delta y)^2 = \dot{n}_1 \Big|_y \cdot 4 \pi y^2 + r_p (c_1^p, T_p) \cdot \rho_{\text{Schütt}} 4 \pi y^2 \Delta y$$

2.2.2-1

Dividiert man Gleichung 2.2.2-1 durch $4 \pi \Delta y$ und lässt anschlies-
send $\Delta y \rightarrow 0$ gehen, so erhält man

$$\frac{d}{dy} (y^2 \dot{n}_1) = y^2 r_p (c_1^p, T_p) \cdot \rho_{\text{Schütt}}$$

2.2.2-2

Die Definitionsgleichung für den effektiven Diffusionskoeffizienten der Komponente A_1 im porösen Feststoff lautet

$$\dot{n}_1 = - D_{p,eff} \frac{dc_1^p}{dy}$$

Da im vorliegenden Fall der Gradient dc_1^p/dy negativ ist, kann man Gleichung 2.2.2-2 jetzt schreiben:

$$\frac{D_{p,eff}}{y^2} \frac{d}{dy} (y^2 \frac{dc_1^p}{dy}) - r_p (c_1^p, T_p) \cdot \rho_{Schütt} = 0$$

bzw.

$$D_{p,eff} \left(\frac{d^2 c_1^p}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{dc_1^p}{dy} \right) - r_p (c_1^p, T_p) \cdot \rho_{Schütt} = 0 \quad 2.2.2-3$$

In gleicher Weise erhält man die Gleichung für die Enthalpiebilanz für ein einzelnes Katalysatorkorn. An die Stelle der Stofftransportparameter in der Gleichung 2.2.2-3 treten jetzt die Wärmetransportparameter.

$$\lambda_p \left(\frac{d^2 T_p}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{dT_p}{dy} \right) + \rho_{Schütt} r_p (c_1^p, T_p) (-\Delta H)_R = 0 \quad 2.2.2-4$$

Für die Gleichungen 2.2.2-3 und 2.2.2-4 gelten die folgenden Randbedingungen:

Stelle $y = 0$: $\frac{dc_1^p}{dy} = 0$ und $\frac{dT_p}{dy} = 0$

Stelle $y = \frac{d_p}{2}$: $k_{fs} (c_1 - c_1^s) = - D_{p,eff} \frac{dc_1^p}{dy} \Big|_{y=\frac{1}{2} d_p}$

$$h_{fs} (T_s - T) = - \lambda_p \frac{dT_p}{dy} \Big|_{y=\frac{1}{2} d_p}$$

II. Enthalpie- und Massenbilanz für die fluide Phase

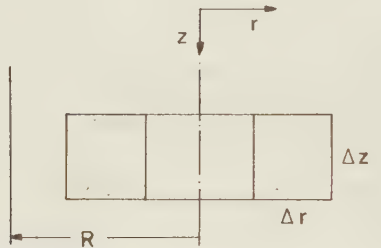


Abb. 2.2-3 Volumelement zum Aufstellen der Enthalpiebilanz für die fluide Phase

Enthalpiebilanz für den Kreisring:

Stelle r : Konduktion in r -Richtung, Eintritt

$$\dot{q}_r|_r \cdot 2\pi r \cdot \Delta z$$

Stelle $r + \Delta r$: Konduktion in r -Richtung, Austritt

$$\dot{q}_r|_{r+\Delta r} \cdot 2\pi(r+\Delta r) \Delta z$$

Stelle z : Konduktion in z -Richtung, Eintritt

$$\dot{q}_z|_z \cdot 2\pi r \cdot \Delta r$$

Konvektion in z -Richtung, Eintritt

$$\rho c_p u (T - T_o)|_z \cdot 2\pi r \cdot \Delta r$$

Stelle $z + \Delta z$: Konduktion in z -Richtung, Austritt

$$\dot{q}_z|_{z+\Delta z} \cdot 2\pi r \cdot \Delta r$$

Konvektion in z -Richtung, Austritt

$$\rho c_p u (T - T_o)|_{z+\Delta z} \cdot 2\pi r \Delta r$$

Die Bilanz lautet:

$$\Sigma \text{ Eintritt} - \Sigma \text{ Austritt} = 0$$

Teilt man gleichzeitig jedes Glied der Bilanz durch $2\pi r \cdot \Delta r \cdot \Delta z$, und führt anschließend den Grenzübergang $\Delta r \rightarrow 0$ und $\Delta z \rightarrow 0$ durch, so erhält man

$$\rho c_p u \frac{\partial T}{\partial z} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \dot{q}_r) - \frac{\partial \dot{q}_z}{\partial z} \quad 2.2.2-5$$

Das Fouriersche Gesetz für die axiale und die radiale Richtung lautet:

$$\dot{q}_z = - \lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{bzw.} \quad \dot{q}_r = - \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r}$$

Damit kann man Gleichung 2.2.2-5 jetzt umschreiben zu:

$$\rho c_p u \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad 2.2.2-6$$

In gleicher Weise erhält man die Massenbilanzgleichung für die fluide Phase.

$$u \frac{\partial c_1}{\partial z} = D_r \left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_1}{\partial r} \right) + D_z \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} \quad 2.2.2-7$$

Die Gleichungen 2.2.2-6 und 2.2.2-7 gelten unter der Bedingung, daß nur die fluide Phase vorliegt. Bei einer heterogen-katalytischen exothermen Reaktion muß in den Gleichungen darüberhinaus berücksichtigt werden:

- a) Die Porosität der Schüttung
- b) Der Wärmetransport von den Katalysatorpartikeln zur fluiden Phase
- c) Der Stofftransport von der fluiden Phase zu den Katalysatorpartikeln.

Die Bilanzgleichungen für das zweidimensionale heterogene Reaktormodell lauten damit für die fluide Phase:

$$\text{Enthalpiebilanz: } u \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{r, \text{eff}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_{z, \text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + h_{fs} A_p (T_s - T) \quad 2.2.2-8$$

$$\text{Massenbilanz: } u \frac{\partial c_1}{\partial z} = D_r \left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_1}{\partial r} \right) + D_z \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} - k_{fs} A_p (c_1 - c_1^s) \quad 2.2.2-9$$

und für die solide Phase gelten die Gleichungen 2.2.2-3 und 2.2.2-4.

Für diese vier Gleichungen gelten folgende Randbedingungen:

Für $z = 0$ und alle r :

$$T_o = T - \lambda_{z, \text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} \quad c_{10} = c_1 - \epsilon D_z \frac{\partial c_1}{\partial z}$$

Für $r = 0$ und alle z :

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial c_1}{\partial r} = 0$$

Für $r = R$ und alle z :

$$\alpha_w \cdot (T - T_w) = - \lambda_{r, \text{eff}} \frac{\partial T}{\partial r} \quad \frac{\partial c_1}{\partial r} = 0$$

Für $z = L$ und alle r :

$$\frac{\partial c_1}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

Für $y = 0$

$$\frac{dT}{dy} = 0 \quad \frac{dc_1^p}{dy} = 0$$

$$\text{Für } y = \frac{1}{2} d_p$$

$$h_{fs} (T_s - T) = - \lambda_p \left. \frac{dT_p}{dy} \right|_{y=\frac{d_p}{2}} = - \lambda_p \frac{dT_s}{dy}$$

$$k_{fs} (c_1 - c_1^s) = - D_{p,eff} \left. \frac{dc_1^p}{dy} \right|_{y=\frac{d_p}{2}} = - D_{p,eff} \frac{dc_1^s}{dy}$$

Die Bilanzgleichungen für die solide und für die fluide Phase sind über die Randbedingungen an der Stelle $y = \frac{1}{2} d_p$ gekoppelt.

Das vorstehend abgebildete zweidimensionale heterogene Reaktormodell wird als Porendiffusionsmodell bezeichnet, da es die Vorgänge innerhalb eines Katalysatorpartikels berücksichtigt. Weiterhin wurde für die fluide Phase ein kontinuierliches Modell verwendet. Dies ist dann zulässig, wenn die Katalysatorpartikel klein sind im Vergleich zu den geometrischen Abmessungen des Reaktors. Die Katalysatorpartikel sind eingebettet in das Temperatur- und Konzentrationsfeld der fluiden Phase. Die Temperatur- und Konzentrationswerte in unmittelbarer Umgebung eines Katalysatorpartikels werden wegen dessen geringer Abmessung als konstant angesehen. Darüberhinaus wird angenommen, daß der gesamte Stofftransport von der fluiden Phase übernommen wird. Es wird also in diesem Fall die pseudohomogene Betrachtungsweise beibehalten. Dies ermöglicht jedoch die Verwendung der relativ sicheren effektiven Wärmetransportparameter für Schüttungen [2.11, 2.12]. De Wach und Froment [2.13] sowie Froment [2.14] unterscheiden in ihren Modellen allerdings zwischen einer effektiven Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung und einer effektiven Wärmeleitfähigkeit der fluiden Phase, jedoch liegen für diese Transportparameter keine Meßwerte bzw. Korrelationsbeziehungen vor.

Für das eindimensionale heterogene Reaktormodell bleiben die Gleichungen 2.2.2-3 und 2.2.2-4 für die solide Phase erhalten, während sich die Bilanzgleichungen für die fluide Phase entsprechend vereinfachen. Wie im Fall des pseudohomogenen Reaktormodells kann auch das Gleichungssystem des heterogenen Reaktormodells in dimensionsloser Form überführt werden.

Eine Vereinfachung des heterogenen Bilanzgleichungssystems ist möglich, durch die Einführung des sogenannten "effectiveness factor η ". Mit Hilfe dieses Faktors wird versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit für ein Partikel mit den an dessen Oberfläche herrschenden Bedingungen zu bestimmen. Die Definitionsgleichung für η lautet:

$$\eta = \frac{\text{tatsächliche Geschwindigkeit für das gesamte Korn}}{\text{Geschwindigkeit, berechnet mit den an der Kornoberfläche herrschenden Bedingungen}} = \frac{\frac{1}{V_p} \int_{V_p} r_p(c_1^P, T_p) dV_p}{r_p(c_1^S, T_s)}$$

Hieraus folgt:

$$\frac{1}{V_p} \int_{V_p} r_p(c_1^P, T_p) dV_p = \eta \cdot r_p(c_1^S, T_s)$$

Damit ist man - unter der Voraussetzung, daß η bekannt ist - nicht mehr vom Konzentrationsverlauf und Temperaturverlauf innerhalb eines Partikels abhängig, sondern benötigt nur noch die Bedingungen an der Katalysatoroberfläche.

Für einige Fälle (z.B. einfache Reaktion erster Ordnung, Kugel-, Zylinder-, Plattengeometrie der Katalysatorpartikel) kann η aus der Lösung der Differentialgleichungen für die solide Phase berechnet werden [2.15, 2.16, 2.17, 2.18]. Ist dies nicht mehr möglich, so müssen Werte für η benutzt werden, die aufgrund experimenteller Untersuchungen erhalten wurden.

2.3 Ermittlung von Parameterwerten aus integralen Meßdaten

Im allgemeinen kann man davon ausgehen, daß die bei den Messungen gemachten Meßfehler normal verteilt sind um einen standardisierten Mittelwert Null und ihre Varianz σ^2 konstant ist. In diesem Fall wird die Bestimmung von Parameterwerten auf die Minimierung einer sogenannten Zielfunktion zurückgeführt. Der Wert dieser Zielfunktion berechnet sich, indem man die Abweichungen zwischen den gemessenen und den aufgrund des Reaktormodells berechneten Werten bildet, diese quadriert, um unabhängig vom Vorzeichen zu sein und die Quadrate über alle Meßstellen aufsummiert. (Gaußsches Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate). Die Zielfunktion soll dabei die Quadratsummen für alle im System meßbaren und im statistischen Sinne voneinander unabhängigen Größen enthalten. Da bei Mehrfachantworten (Temperaturen, Konzentrationen, Drucke) die Quantität und Qualität der einzelnen Meßgrößen oft recht unterschiedlich ist, muß dies durch die Einführung von Gewichtungsfaktoren berücksichtigt werden. Damit ergibt sich folgende allgemeine Form der Zielfunktion:

$$S(k) = \sum_k \sum_i \sum_j w_i (b_{kij, \text{gem}} - b_{kij, \text{ber}})^2 \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad 2.3.1$$

Dabei zählt der Index k verschiedene Versuche einer Versuchsreihe, der Index i die verschiedenen Antworten des Systems und der Index j zählt die verschiedenen Meßstellen im System. Die $b_{kji, \text{gem}}$ sind die gemessenen und die $b_{kij, \text{ber}}$ die mit dem zugrundegelegten Reaktormodell berechneten Werte. Die Gewichtungsfaktoren w_i werden bei Kenntnis der Varianz der Meßwerte in der Regel proportional $1/\sigma^2$ gewählt und bei ungleicher Zahl der Meßwerte für die einzelnen Antworten zusätzlich umgekehrt proportional j [2.19] .

Andere Verfahren zur Ermittlung von Parameterwerten sind die sogenannten Maximum-Likelihood-Methode oder auch Methode der maximalen Mutmaßlichkeit genannt und das Bayessche Schätzverfahren [2.19, 2.21] .

Die für die Minimierung der Zielfunktion in Frage kommenden Optimerroutinen sind ausführlich beschrieben in [2.20] .

3. Praktisches Beispiel

Als praktisches Beispiel wurde die Methanoloxydation zu Formaldehyd an einem oxidischen Katalysator gewählt. Dieses Verfahren ist das technisch bedeutsamste, denn ca. 80 % des derzeit erzeugten Formaldehyds werden aus Methanol gewonnen [3.1]. Von der produzierten Methanolmenge wird etwa 50 % zu Formaldehyd umgesetzt [3.2]. Die restliche Menge an Formaldehyd wird durch partielle katalytische Oxydation von Methan u.a. Kohlenwasserstoffen hergestellt. Andere Verfahren zur Erzeugung von Formaldehyd wie etwa durch partielle katalytische Reduktion von Kohlenmonoxyd bzw. Kohlendioxyd oder die Erzeugung durch Pyrogenese aus Ameisensäure oder Formiaten sind von geringer Bedeutung. Alle bekannten Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol schicken ein Gemisch von Methanoldampf und Luft über einen stationär beheizten mit Katalysator gefüllten Reaktor [3.1]. Die Verfahren werden bei annähernd atmosphärischen Druck durchgeführt. Das den Reaktor verlassende Produktgemisch wird in Wasser absorbiert, um somit eine wässrige Lösung von 30 bis 40 % Formaldehyd zu erhalten. Die heute gebräuchlichen Produktionsmethoden kann man in zwei unterschiedliche Verfahrensarten einteilen. Das erste oder klassische Verfahren macht Gebrauch von Metallkatalysatoren wie Platin, Silber und Kupfer bei einem Unterschuß von Luft (z.B. Silberkontaktverfahren, zuerst entdeckt von A.W. von Hofmann, 1868 zitiert in [3.1]), das zweite benutzt einen oxidischen Katalysator bei einem Überschuß an Luft (Luftüberschußverfahren, Montecatini-Verfahren).

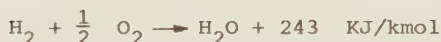
3.1 Reaktionsmechanismus

Die hier dargestellten Untersuchungen wurden mit einem Eisen-Molybdän-Titan-Oxyd Katalysator durchgeführt. (Vergl. Abschn. 3.4). Die Bildung von Formaldehyd aus Methanol und Luft wird hierbei als Oxydationsreaktion in der Gasphase am Katalysator betrachtet, wie durch folgende Gleichung angezeigt wird:

Hauptreaktion

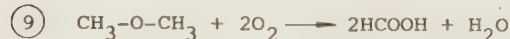
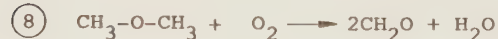
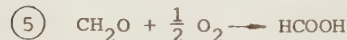
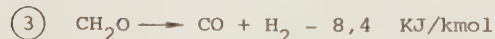
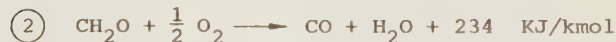


(Bei der Verwendung eines Metallkatalysators haben Untersuchungen des Reaktionsmechanismus gezeigt, daß es sich entweder um eine Dehydrierungsreaktion mit anschließender Oxydation des Wasserstoffes handelt



oder eine Kombination von Dehydrierungs- und Oxydationsreaktion vorliegt [3.1]).

Neben der unter $\textcircled{1}$ angegebenen Hauptreaktion können noch die folgenden Nebenreaktionen im Reaktor ablaufen [3.1]



In der Abbildung 3.1.1 sind die Reaktionen (1) bis (11) ausgehend vom Methanol noch einmal übersichtlich als Reaktionsschema dargestellt:

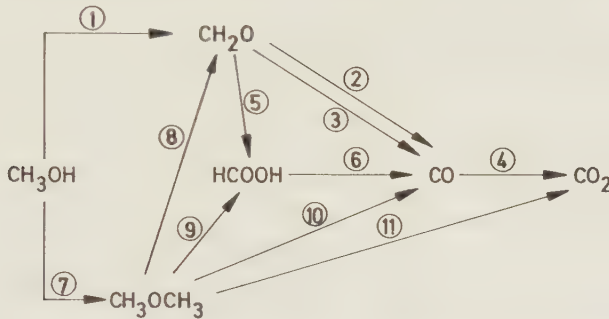


Abb. 3.1.1: Reaktionsschema der Bildung von Formaldehyd aus Methanol an einem oxidischen Katalysator

Betreiber von Formaldehydproduktionsanlagen berichten, daß neben diesen o.a. möglichen Produkten noch weitere entstehen können, wie z.B. niedere und höhere Kohlenwasserstoffradikale. Die Konzentration solcher Produkte liegt jedoch im ppm- bzw. ppb-Bereich, so daß sie für die Dimensionierung eines Rohrreaktors ohne Einfluß sind [3.18]. Störend machen sie sich hingegen im Aufbereitungsteil einer Produktionsanlage bemerkbar, da sich die Stoffe hier in den vorhandenen Kreisläufen aufkonzentrieren können.

Zunächst wurde untersucht inwieweit es zulässig war, die Anzahl der möglichen Reaktionen zu verringern. Diese Untersuchungen wurden mit einem Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 14 mm durchgeführt [3.3]. Dabei zeigte sich, daß der Bildungsgrad von Dimethyläther

$$B_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} = \frac{v_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}}{v_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot \frac{n_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

stets $< 0,009$ war. Bei den Untersuchungen mit dem Rohrreaktor vom Innendurchmesser 32 mm konnte dagegen kein Dimethyläther mehr nachgewiesen werden¹⁾. Daher wurden die Reaktionsgleichungen 7,8,9,10 und 11 nicht mehr berücksichtigt. In beiden Rohrreaktoren, sowie in einem Kreislaufreaktor [3.4], konnte eine Bildung von Ameisensäure nicht beobachtet werden. Damit entfielen auch die Reaktionsgleichungen 5 und 6. An CO_2 konnte im Produkt nicht mehr nachgewiesen werden, als bereits in der eingesetzten Luft vorhanden war, d.h. auch Gleichung 4 wurde nicht berücksichtigt. Von den verbleibenden Reaktionsgleichungen wurde auch die Gleichung 3 fallengelassen, da diese Reaktion erst ab 400°C merklich abläuft [3.1] und nur in einigen Versuchen eine Temperaturspitze im Reaktor von knapp über 400°C erreicht wurde. Somit verblieben folgende Reaktionsgleichungen:

Für die Hauptreaktion



und für die Nebenreaktion



Dies steht auch im Einklang mit in der Literatur angegebenen Untersuchungsergebnissen [3.5, 3.6, 3.7].

3.2 Versuchsanlage zur Methanoloxydation

3.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage für die Methanoloxydation zu Formaldehyd nach dem Luftüberschußverfahren (Montecatini-Verfahren) bestand aus den folgenden Anlageeinheiten (vergl. auch Abb. 3.2.1-1): Der Methanol-

1) Das Produktgemisch wurde jedoch bei jedem Versuch auf Dimethyläther hin analysiert.

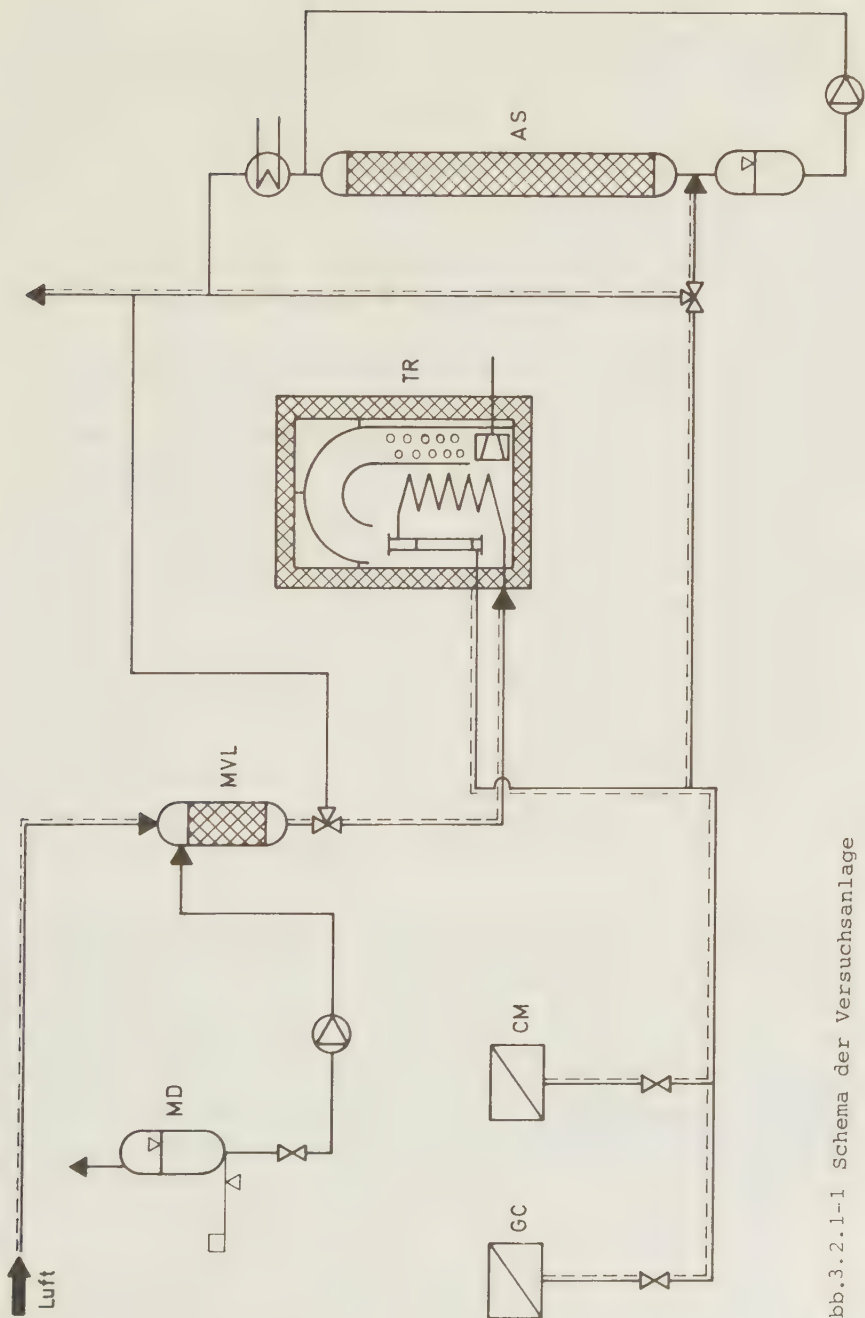


Abb. 3.2.1-1 Schema der Versuchsanlage

dosierung (MD), der Methanolverdampfung unter gleichzeitiger Vermischung mit der zugeführten Luft (MVL), dem Thermostaten mit dem Schütttschichtreaktor (TR), der Absorptionssäule (AS) sowie den zur Analyse des Stoffgemisches benötigten Meßgeräten (z.B. CO-Meßgerät (CM) und Gaschromatograph (GC)).

Aus einer über ein Kapillarrohr belüfteten Methanolvorlage wurde von einer Zwillingskolbendosierpumpe (Firma Dosapro Milton Roy, Modell 2.196.100, max. Förderleistung 1000 ml/h H_2O , max. Förderdruck 70 bar) Methanol abgezogen und in den Methanolverdampfer gefördert. Die Methanolvorlage stand auf einer Waage (Firma Mettler, Modell P1200) und war mit der Dosierpumpe über einen Silikonschlauch verbunden, so daß die in den Verdampfer geförderte Methanolmenge ständig gemessen und überwacht werden konnte. Der aus Glas gefertigte Methanolverdampfer war ein Intensivkühler mit Doppelmantel (Durchmesser 70 mm, Höhe 400 mm), der mit gläsernen Raschigringen gefüllt war. Als Wärmeträgermedium zur Beheizung des Verdampfers wurde Glycerin benutzt. Der Glycerinkreislauf wurde von einem Thermostaten (Firma Lauda, Typ NBD8/17) auf konstanter Temperatur gehalten. Im Methanolverdampfer fand gleichzeitig die Vermischung mit der für die durchzuführende Reaktion benötigten Luftmenge statt. Die Luft wurde aus Preßluftflaschen über ein Druckreduzierventil (Firma L'air liquide, Typ Doxabloc G) und ein Druckluftfilter entnommen. Über eine beheizte Rohrstrecke wurde sie vorerhitzt in den Methanolverdampfer gegeben.

Das so hergestellte Gemisch der Ausgangsstoffe wurde in einer ca. 10 m langen Rohrschlange, die in einem Heißluftthermostaten eingebaut war, auf Thermostatentemperatur aufgeheizt und strömte danach in den ebenfalls thermostatisierten Schütttschichtreaktor. Der Schütttschichtreaktor hatte einen Innendurchmesser von 32 mm, eine Wandstärke von 3 mm und eine Gesamtlänge von 1200 mm. Die Schütttschichthöhe des Eisen-Molybdän-Titan-Oxyd Katalysators (Fa. Degussa, Typ B 122) betrug 500 mm. Während der Reaktion wurden im Reaktor der Temperaturverlauf in der Reaktorachse, an der Reaktorinnenwand

und an der Reaktoraußenwand gemessen. Weiterhin wurden Konzentrationsbestimmungen von Methanol und Formaldehyd innerhalb der Schüttschicht durchgeführt.

Die Temperaturen wurden mit Miniatur-Thermoelementen gemessen (Firma Philips, Typ Thermocoax 2 AB Ac O5/LBT1). Gasproben für Konzentrationsmessungen wurden dem Reaktor über Kapillarrohre 1,0 x 0,2 mm entnommen. Hinsichtlich Anzahl und Lage der Meßfühler siehe Abb. 3.2.1-2.

Zur Thermostatisierung von Rohrschlange und Schüttschichtreaktor wurde ein Heißluftthermostat gewählt. Mit ihm konnten Thermostattemperaturen zwischen 100°C und 600°C realisiert werden. Der Heißluftthermostat wurde elektrisch beheizt (installierte Leistung insgesamt 6 KW, davon 3 KW als Grundlast und 3 KW als Regellast). Der Inhalt des Thermostaten (ca. 1 m³) wurde von einem Radialventilator ständig umgewälzt (Ventilator der Firma Meissner und Wurst, Leistung 4000 m³/h bei 20°C, Gesamtdruckdifferenz 0,981·10⁻² bar). Der Luftstrom wurde dabei über einen Strömungskanal mit Rechteckquerschnitt geführt, in dem die elektrischen Heizstäbe eingebaut waren (vgl. Abb. 3.2.1-1). Angetrieben wurde der Ventilator von einem Drehstrom-Kurzschlußläufer-Motor (5,5 KW, n = 2900 UpM, Schutzart P 33, 380/660 Volt). Zur Regelung der Thermostattemperatur wurde ein stetiger PID-Regler eingesetzt (Firma Withof, PCS Regler, Typ 9404 425 600111).

Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wurde in eine Absorptions säule geleitet, um die interessierenden Komponenten wie Formaldehyd und Methanol auszuwaschen und analysieren zu können. Die Höhe der Säule betrug 3750 mm, der Innendurchmesser war 20 mm. Als Absorptionsflüssigkeit wurde Wasser verwandt, das im Kreislauf über die Säule geführt wurde. An die Innenwand der Absorptions säule sich anlegende Spiralen aus Edelstahldraht sorgten für eine gleichmäßige Verteilung der Absorptionsflüssigkeit in der Säule und

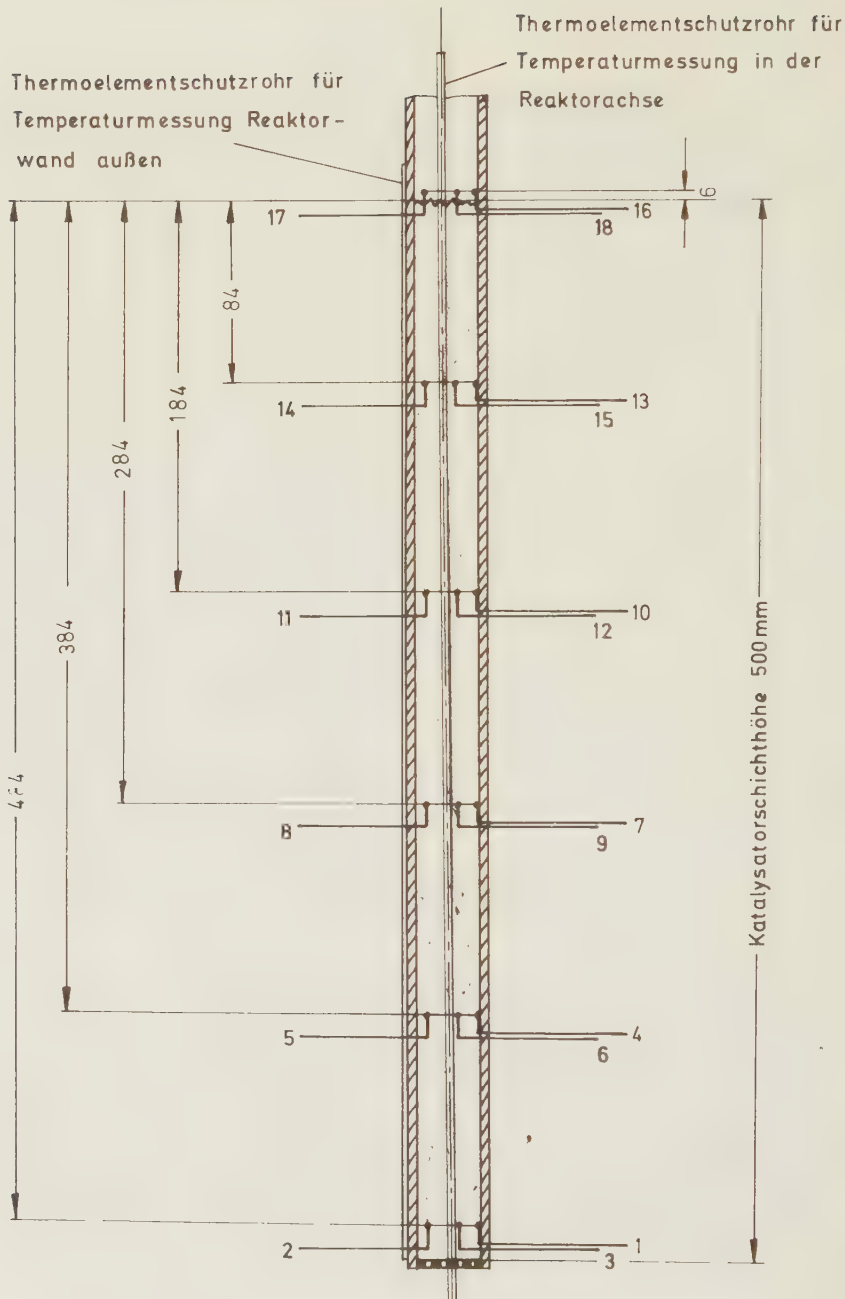


Abb. 3.2.1-2 Lage der Meßstellen im Reaktor
(3,6,9,12,15 Konzentrationsmeßstellen)

verhinderten somit das Entstehen von nichtbenetzten Flächen, an denen die Gefahr der Bildung von Paraformaldehyd bestand [3.1] . (Aus diesem Grund mußten auch alle produktführenden Rohrleitungen beheizt werden. Temperatur 120°C). Der Kühlwasserkreislauf des Kopfkondensators wurde bei einer Temperatur von ca. 2 bis 3°C gefahren.

Sowohl der Mengenstrom des Ausgangsgasgemisches als auch der Mengenstrom des Produktgasgemisches wurden mit einer Gasuhr gemessen (Firma Lange, Experimentier-Gaszähler ELGE).

3.2.2 Versuchsanlage zur Konzentrationsbestimmung innerhalb der Schütttschicht.

An die Versuchsanlage zur Entnahme von Gasproben aus dem Reaktor innerhalb der Schütttschicht mußten folgende Forderungen gestellt werden:

- a) Die abgezogene Gasmenge mußte sehr klein sein und dennoch exakt gemessen werden können.
- b) Der Absorber mußte so konstruiert und betrieben werden, daß die Absorption der interessierenden Komponenten des Gasgemisches vollständig ablaufen konnte und anschließend ihre Konzentration in der flüssigen Phase bestimmt werden konnte.

Die Abbildung 3.2.2-1 zeigt das Fließbild der Anlage. Da im Reaktor Überdruck gegenüber der Atmosphäre bestand, strömte das Gas selbsttätig aus. Zur Regulierung des Mengenstroms wurde zwischen Reaktor und Absorber ein Feinregulier-Gasventil eingebaut (Firma Brooks, Nadelventil). Die den Absorber verlassende Gasmenge wurde in eine thermostatisierte wassergefüllte Flasche ge-

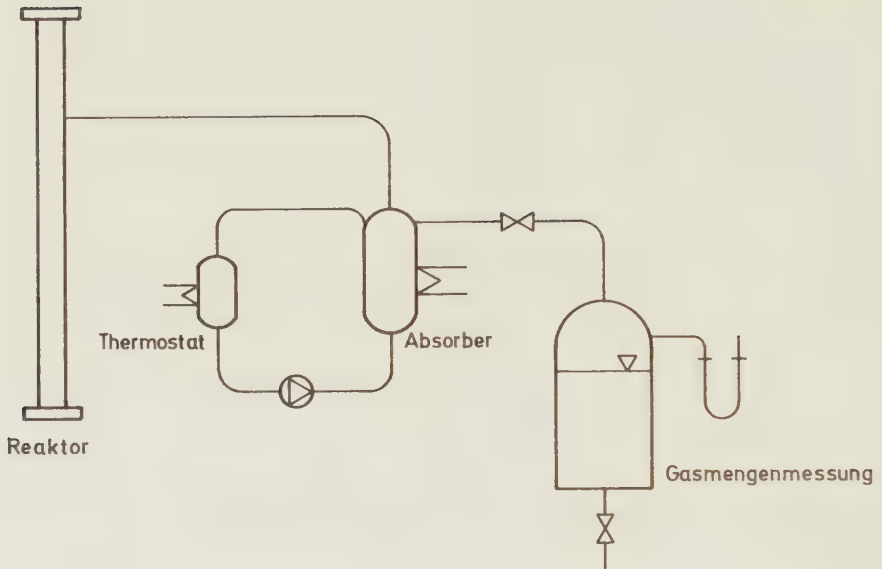
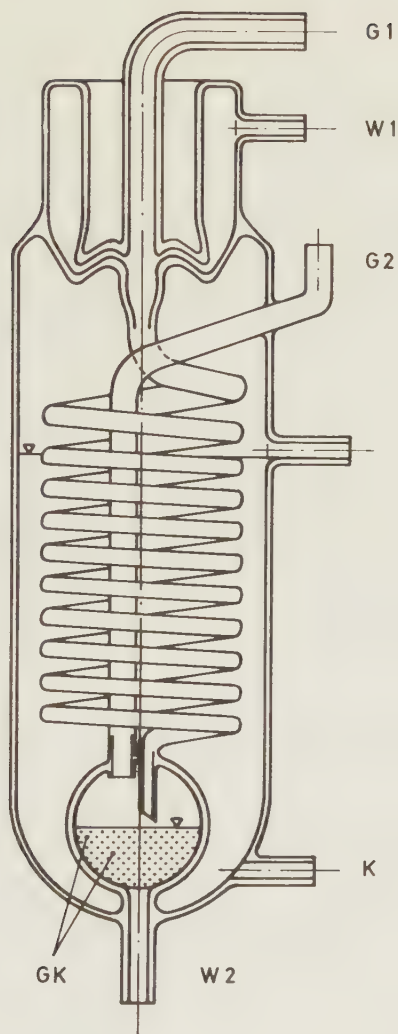


Abb. 3.2.2-1 Fließbild der Anlage zur Konzentrationsmessung.

geben. Dieser Flasche wurde stets die Wassermenge entnommen, die dem Volumen der vom Absorber zuströmenden Gasmenge entsprach. Kontrolliert wurde dies, indem der Differenzdruck zwischen Flascheninnern und Atmosphäre ständig auf Null gehalten wurde. Damit war es möglich diese kleinen Gas Mengen sehr genau zu bestimmen. Die Gesamtmenge des dem Reaktor innerhalb der Schüttschicht entnommenen Gases betrug nie mehr als $1,5 \text{ ‰}$ der Gasmenge, die den Reaktor durchströmte. Für jede Meßstelle lag sie damit unter $0,4 \text{ ‰}$.

Der in Abb. 3.2.2-2 dargestellte Absorber [3.4] wurde als Gleichstromauswäscher betrieben. Als Absorptionsflüssigkeit wurde Wasser benutzt.



- | | |
|-------------------|----------------------|
| G1 Gaseintritt | G2 Gasaustritt |
| W1 Wassereintritt | W2 Wasseraustritt |
| GK Glaskugeln | K Kühlwassereintritt |

Abb. 3.2.2-2 Absorber für Konzentrationsmessungen innerhalb der Schütttschicht

Mit Hilfe einer kleinen Kreislaspumpe wurde das Wasser im Kreislauf über den Absorber gefahren. Da sichergestellt werden mußte, daß die Bildung von Paraformaldehyd ausgeschlossen war, mußte der Absorber im Bereich der Zusammenführung von Gas aus dem Reaktor und der Absorptionsflüssigkeit auf möglichst hoher Temperatur gehalten werden. Daher war die Gaszuführung bis dicht oberhalb der Einspeisung der Absorptionsflüssigkeit mit einer elektrischen Begleitheizung versehen und die Absorptionsflüssigkeit wurde vor ihrem Eintritt in den Absorber auf ca. 97°C aufgeheizt. Weiterhin war zu berücksichtigen, daß die Absorption der interessierenden Komponenten möglichst vollständig ablaufen sollte. Daher wurde der Absorber im unteren Teil mit Kühlwasser von 2 bis 3°C gekühlt, um damit den Dampfdruck der zu absorbierenden Komponenten im Ablauf gegenüber dem Zulauf des Absorbers zu erniedrigen.

3.2.3 Versuchsdurchführung

Zunächst wurde der Heißluftthermostat mit Rohrschlange und Schütt-schichtreaktor (TR) sowie der Methanolverdampfer (MVL) auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Ebenso wurden alle übrigen Thermostate und Begleitheizungen in Betrieb genommen. Nach Erreichen von Temperaturkonstanz wurde der Reaktor mit der erforderlichen Luftmenge beaufschlagt. Die zur Einstellung der gewünschten Methanolkonzentration im Gemisch der Ausgangsstoffe notwendige Methanolverdampfermenge wurde danach von der Dosierpumpe in den Methanolverdampfer gefördert, verdampft und mit der dort ebenfalls zuströmenden Luft vermischt.

In dieser Anfahrphase wurden ständig die Temperaturwerte im Reaktor verfolgt. Die CO-Konzentration im Produktgasstrom wurde kontinuierlich von einem Schreiber aufgezeichnet. Nach Erreichen des statio-

nären Zustandes - hierfür war Temperaturkonstanz im Reaktor und eine konstante CO-Konzentration im Produktgasstrom maßgebend - wurden die Temperaturverläufe im Reaktor gemessen und der Produktgasstrom über die Absorptionssäule (AS) geleitet, um später die zur Aufstellung der Mengenbilanz noch notwendigen Analysen durchführen zu können. Bei Versuchen, die einen Aufschluß über den Verlauf der Methanol- und Formaldehydkonzentration in Abhängigkeit von der Höhe der Schüttschicht geben sollten, wurde darüberhinaus die Versuchsanlage zur Entnahme geringer Gasmengen aus dem Reaktor in Betrieb genommen.

3.3 Analytik

Aufgrund des Reaktionsschemas (vergl. Abschnitt 3.1) mußten folgende Komponenten des Ausgangsgemisches bzw. des Produktgasstromes analysiert werden:

Methanol (CH_3OH)

Formaldehyd (CH_2O)

Kohlenmonoxyd (CO)

Dimethyläther (CH_3OCH_3)

Von diesen Komponenten wurde die Konzentration von Methanol und Dimethyläther gaschromatographisch, die von Formaldehyd titrimetrisch und die Konzentration von Kohlenmonoxyd mit einem Gasanalysengerät bestimmt, dessen Meßprinzip auf der molekülspezifischen Absorption von Banden der Infrarotstrahlung beruhte.

3.3.1 Bestimmung der Methanolkonzentration

Da die zudosierte Methanolmenge ständig durch Wägung erfaßt und kontrolliert wurde, konnte die Methanolkonzentration im Gemisch der Ausgangsstoffe sofort rechnerisch bestimmt werden. Dagegen mußte die Methanolkonzentration im Produktgasstrom - die Rest-

methanolkonzentration - gaschromatographisch ermittelt werden. Zur Analyse wurde ein Einsäulen-Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor verwandt (Firma Varian, Typ 1440). Die Auswertung der Peakflächen erfolgte mit einem automatischen digitalen Integrator (Firma Infotronics Ltd., Typ CRS-204). Da das Methanol in der Absorptionssäule vom Wasser absorbiert wurde, wurde zunächst eine Eichkurve für das Zweistoffsystem Wasser-Methanol erstellt. Die Konzentrationen der Eichlösungen wurden dabei vom Gaschromatographen mit einer maximalen Abweichung von $\pm 2\%$ des eingestellten Wertes wiedergegeben. Abb. 3.3.1-1 zeigt die Methanolkonzentration als Funktion der Zählrate ($\hat{=}$ Peakfläche) des Integrators für das System Wasser-Methanol.

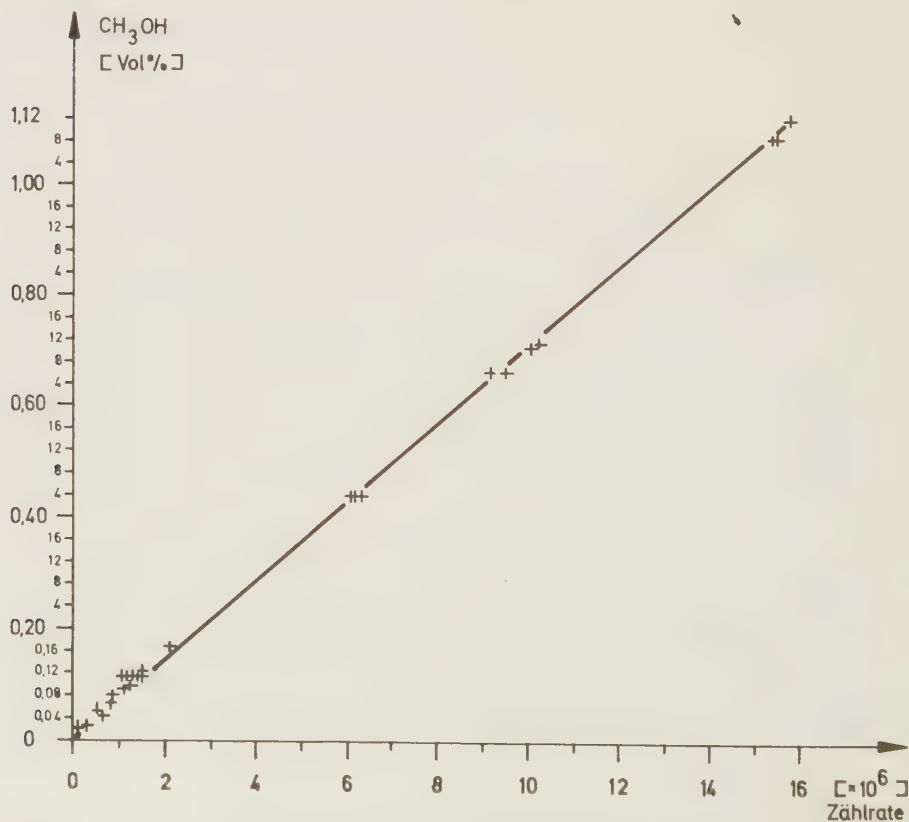


Abb. 3.3.1-1 Eichkurve für das System Wasser-Methanol

Getrennt wurde dieses Gemisch auf einer 1/8 " Kapillarsäule von 6 m Länge mit Porapak Q als Trägermaterial. Die Betriebsparameter des Gaschromatographen waren dabei wie folgt eingestellt:

Injektortemperatur 200°C
Säulentemperatur 150°C
Detektortemperatur 240°C
Wasserstoffmenge 30 ml/min
Sauerstoffmenge 115 ml/min
Trärgasmenge (Helium) 38 ml/min
Eingespritztes Probenvolumen 4 µl

Mit den bei den Messungen vom Integrator ermittelten Zählraten konnte dann aufgrund der Eichkurve die Methanolkonzentration im Produktgasstrom bestimmt werden.

3.3.2 Bestimmung der Dimethylätherkonzentration

Da der Dimethyläther bei einem Druck von 760 Torr eine Siedetemperatur von -23°C besitzt, war es schwierig definierte Gemische von Wasser-Dimethyläther herzustellen. Daher wurde seine Konzentration aus der Gasphase bestimmt. Um eine Eichkurve aufstellen zu können, wurden Luft-Dimethyläther Gemische unterschiedlichen Dimethyläthergehalts hergestellt. Die Dimethylätherkonzentrationen dieser Gemische wurden mit einem Laborinterferometer (Firma Jenaoptik, Jena, Typ Li3) gemessen. Wirkungsweise und Meßgenauigkeit eines Laborinterferometers sind ausführlich in [3.8] dargestellt. Die Gemische, deren Zusammensetzung damit bekannt war, wurden anschließend gaschromatographisch untersucht. Die Trennung des Gemisches wurde mit derselben Säule und demselben Trägermaterial durchgeführt wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben. Abb. 3.3.2-1 zeigt die Eichkurve für das System Dimethyläther-Luft. Die Dimethylätherkonzentration ist als Funktion der Zählrate des Inte-

grators angegeben. Bei der Dimethylätherbestimmung mit dem Gaschromatographen betrug die Reproduzierbarkeit der eingestellten Werte der Eichlösungen $\pm 3\%$.

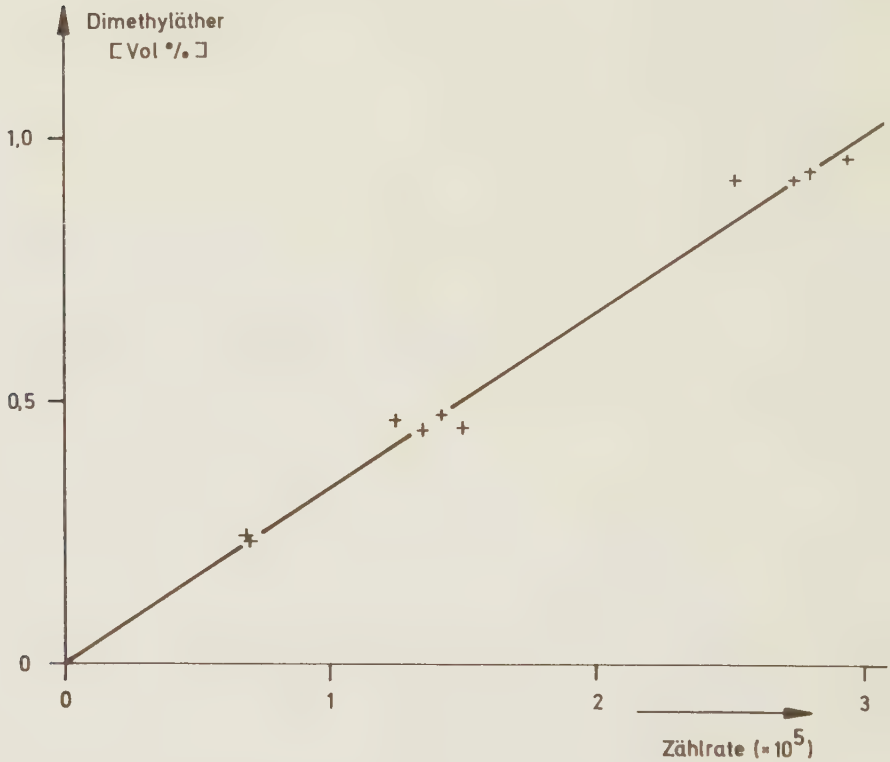


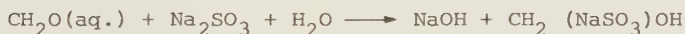
Abb. 3.3.2-1 Eichkurve für das System Luft-Dimethyläther

Die Betriebsparameter des Gaschromatographen waren wie folgt eingestellt:

Injektortemperatur 200°C
Säulentemperatur 100°C
Detektortemperatur 240°C
Wasserstoffmenge 30 ml/min
Sauerstoffmenge 115 ml/min
Trärgasmenge (Helium) 38 ml/min
Probenvolumen (Gasprobeneinlaßventil) 0,25 ml

3.3.3 Bestimmung der Formaldehydkonzentration

Zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration in wässrigen Lösungen werden in der Literatur [3.1] verschiedene Methoden angegeben: Natriumsulfit Methode, Alkalische Peroxyd Methode, Jodometrische Methode, Ammonium-Chlorid Methode usw. . Wegen ihrer Genauigkeit, Einfachheit und Schnelligkeit wurde die Natriumsulfit Methode benutzt [3.9] . Diese Methode basiert auf der quantitativen Freisetzung von Natriumhydroxyd wenn Formaldehyd mit Natriumsulfit reagiert und eine Formaldehyd-Bisulfit Additionsverbindung bildet:



126 g wasserfreies Natriumsulfit wurde dazu in 1 l Wasser unter Rühren gelöst. 30 ml dieser Lösung wurden in ein 150 ml Becherglas gegeben. Die mit einer p_{H} -Glaselektrode (Firma Ingold, Typ HA-405-NS) gemessene elektromotorische Kraft (EMK) wurde mit Hilfe einer vom p_{H} -Meßgerät (Firma Knick, Typ 350) aufgebrachten Gegenspannung auf Null kompensiert. Durch Zugabe von 10 ml der zu analysierenden Lösung wurde der Inhalt des Becherglases entsprechend der o.a. Reaktionsgleichung alkalisch. Durch Rücktitration mit 0,1 n-Salzsäure wurde die Formaldehydmenge der vorgelegten Lösung bestimmt.



Aufgrund der angegebenen Reaktionsgleichung und der Molekulargewichte der Spezies läßt sich die Formaldehydkonzentration in der interessierenden Lösung ermitteln, denn es gilt

$$3,003 \text{ mg CH}_2\text{O} \hat{=} 1 \text{ ml } 0,1 \text{ HCl}$$

3.3.4 Bestimmung der CO-Konzentration

Die CO-Konzentration wurde mit einem Gasanalysengerät (Firma Siemens, Typ Ultramat 1) bestimmt, indem ein Teil des Produktgasstromes von einer im Meßgerät eingebauten Pumpe abgezogen wurde. Die Meßgasbestromung des Analysegerätes lag bei etwa 21/min. (Während des Betriebs der Absorptionssäule (AS) wurde daher keine CO-Messung durchgeführt). Wie bereits erwähnt, beruhte das Meßprinzip auf der molekülspezifischen Absorption von Banden der Infrarotstrahlung. Hinsichtlich näherer Angaben zum Aufbau und zur Wirkungsweise des Gerätes siehe [3.10]. Zur Messung des CO-Gehaltes im Produktgasstrom standen zwei Meßbereiche zur Verfügung: 0 bis 1 % CO und 0 bis 2 % CO. Geeicht wurde das Gerät, indem verschiedene mit Gasmischpumpen (Firma Wösthoff, Typ Na 27/BF und Typ 100/a-F) hergestellte Luft-CO-Gemische analysiert wurden. Das Ausgangssignal des Meßgerätes wurde von einem Einkanal-Linienschreiber (Firma Siemens, Typ Kompensograph III) aufgezeichnet, sodaß man die CO-Konzentration als Funktion der vom Schreiber angezeigten Skalenteile als Eichkurve erhielt (Abb. 3.3.4-1). Zu erwähnen ist noch, daß die Eichung bei konstantem Feuchtigkeitsgehalt der zu analysierenden Gasströme erfolgen mußte. Daher war dem Meßgerät eine mit Silikagel gefüllte Glassäule vorgeschaltet.

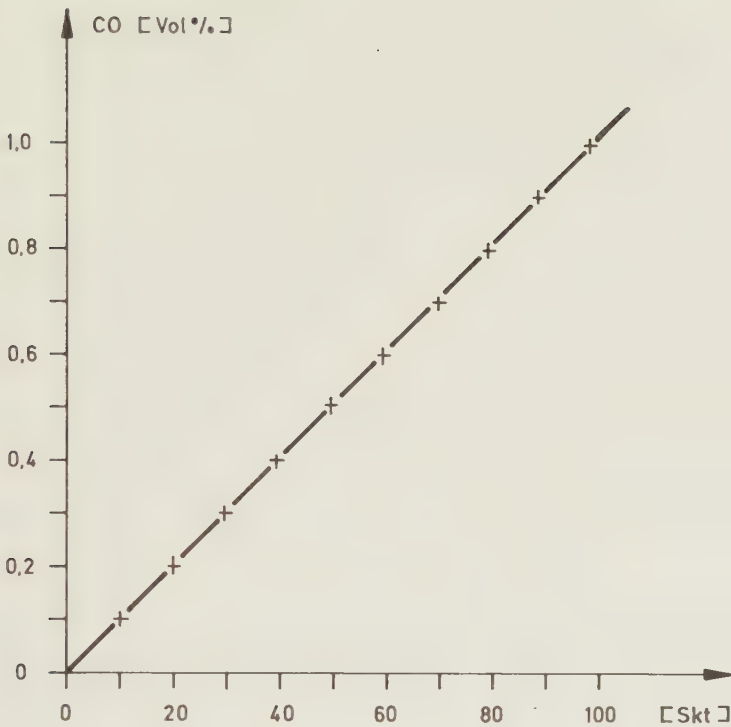


Abb. 3.3.4-1 Eichkurve für CO

3.4 Katalysator

Der für die Reaktion eingesetzte Katalysator war ein Mischkatalysator der Firma Degussa (Typ B 122) folgender Zusammensetzung: 58,2 Gew.-% MoO_3 , 12,0 Gew.-% Fe_2O_3 und 29,8 Gew.-% TiO_2 . Die Herstellungsvorschrift für diesen Mischkatalysator lautet wie folgt [3.11]: Zu einer 60°C warmen Lösung von 0,617 kg Ammoniumheptamolybdat in 12,4 kg H_2O wird innerhalb von 30 Minuten unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0,34 kg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 6,8 kg H_2O gegeben,

wobei sich ein Niederschlag aus Mo/Fe-Oxid bildet. Man läßt den Niederschlag soweit absetzen, daß etwa 10 kg klare Lösung dekantiert werden können. Der Mo/Fe-Oxid Niederschlag wird dann mit 10 kg H_2O versetzt und durch Rühren suspendiert. Nach erneutem absetzenlassen wird wiederum dekantiert. Insgesamt wird das Suspendieren und Dekantieren sechsmal durchgeführt.

Nach dem letzten Dekantieren werden dem Mo/Fe-Oxid Niederschlag 0,215 kg TiO_2 zugemischt. Die Mo/Fe/Ti-Oxid Mischung wird anschließend 2 Tage bei $100^\circ C$ getrocknet. Danach werden 0,74 kg Mo/Fe/Ti-Oxid Rohkatalysator erhalten. Die Weiterverarbeitung des Rohkatalysators erfolgt durch Homogenisieren mit Wasser in einer Mörsermühle, wobei eine Paste mit einem Wassergehalt von ca. 45 Gew.-% hergestellt wird. Durch Ausstreichen auf einer Unterlage und nach 2 Tagen Trocknen an der Luft wird der Katalysator zu Stücken unregelmäßiger Kornform gebrochen.

Aufgrund dieses Herstellungsverfahrens für den Katalysator hatte die Katalysatorschütttschicht folgende Eigenschaften:

1. Die Länge der Schütttschicht betrug $L = 0,5 \text{ m}$
2. Die Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}}$ betrug $1,122 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
3. Die Scheindichte - d.h. die Dichte des porösen Katalysator-korns - und die wahre Dichte - d.h. die Dichte des porenfrei gedachten Feststoffs - wurden nach der Helium-Quecksilbermethode bestimmt [3.12]. Dabei wird das Heliumvolumen, das von einer Katalysatorprobe verdrängt wird, gemessen und anschließend das von der gleichen Probe verdrängte Quecksilbervolumen gemessen. Da Quecksilber bei Atmosphärendruck im Gegensatz zu Helium die Poren nicht ausfüllt, ist das verdrängte Heliumvolumen das Volumen des reinen Feststoffes, das verdrängte Quecksilbervolumen das Volumen der porösen Partikel und die Differenz der verdrängten Volumina ist gleich dem Porenvolumen der Katalysatorpartikel. Die Bestimmung des Volumens der porösen Partikel ist also die klassische Pyknometer-Methode

Mit den so erhaltenen Meßwerten ergab sich die wahre Dichte zu

$$\rho_{\text{wahr}} = 4,0 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 ,$$

die Scheindichte zu

$$\rho_{\text{Schein}} = 2.208 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

und die Porosität der Partikel zu

$$\epsilon_p = 0.448$$

4. Die Porosität der Schüttung ergibt sich zu

$$\epsilon = 1 - \rho_{\text{Schütt}} / \rho_{\text{Schein}}$$

$$\epsilon = 0,492$$

5. Da der Katalysator zu Stücken unregelmäßiger Kornform gebrochen war, konnte dem Kontakt keine eindeutige geometrische Form zugeordnet werden. Daher wurde der mittlere Durchmesser der volumengleichen Kugeln bestimmt - der sogenannte "Äquivalentdurchmesser". Er ergab sich zu:

$$d_p = 0,29 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

6. Das spezifische Porenvolumen wurde nach zwei Methoden bestimmt. Einmal nach der unter 3. erwähnten Heliummethode und zum anderen durch Messungen mit einem Quecksilberporosimeter [3.13]. Nach der Heliummethode ergab sich

$$V_{p, \text{spez}} = 0,203 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Die Auswertung der Meßergebnisse mit dem Quecksilberporosimeter erfolgte mit einem institutseigenen Fortran-IV-Programm [3.14] . Der so ermittelte Wert war

$$v_{p, \text{spez}} = 0,338 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$$

7. Die BET-Oberfläche wurde mit einem Areameter [3.15] und mit einem Orr-Analyzer [3.16,3.17] bestimmt. Mit dem Areameter ergab sich der Wert der massebezogenen spezifischen Oberfläche zu

$$O_m = 7,47 \text{ m}^2/\text{g}$$

und mit dem Orr-Analyzer wurde

$$O_m = 7,41 \text{ m}^2/\text{g}$$

erhalten.

8. Die Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorpartikel wurde mit dem Thermo-Conductometer der Firma Colora GmbH, Lorch, bestimmt zu

$$\lambda_p = 0,335 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{KJ}}{\text{msK}} \right]$$

4. Versuchsergebnisse

Mit den während der Durchführung der Versuche gemessenen Größen wurde für jeden Versuch eine Stoffbilanz für Methanol aufgestellt. Das eingesetzte Methanol wurde umgesetzt zu Formaldehyd und Kohlenmonoxyd. Im folgenden soll zunächst für einen Versuch als Beispiel gezeigt werden, wie aus den ermittelten Meßdaten die Methanolbilanz aufgestellt wurde.

4.1 Methanolbilanz eines Versuches als Beispiel

Versuch Nr. 41

Bei diesem Versuch wurde auch der Konzentrationsverlauf von Methanol und Formaldehyd innerhalb der Schütttschicht gemessen.

A: Meßwerte außerhalb der Schütttschicht

1. Luftdruck $p_{\text{Luft}} = 739,5 \text{ mm HgS} \hat{=} 0,986 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$
2. Raumtemperatur $t_R = 28 \text{ }^\circ\text{C}$
3. Kühlmitteltemperatur $T_K = 533,15 \text{ K}$
4. Meßtemperatur der Gasuhr $t_G = 33 \text{ }^\circ\text{C}$
5. Zugegebene Methanolvolumenstrom $\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 232,57 \text{ g/h}$
6. Produktvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Pr}} = 3701,8 \text{ l/h}$
7. Druckverlust der Schütttschicht $\Delta p_{\text{Schütt}} = 136 \text{ mm HgS} \hat{=} 0,1813 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$
8. Druckverlust der Gesamtanlage $\Delta p_{\text{ges}} = 158 \text{ mmHgS} \hat{=} 0,2106 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$
9. Absorbiertes Volumen des Produkts $V_{\text{abs}} = 571,2 \text{ l}$
10. Menge des Absorbens (Wasser) $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1800 \text{ g}$
11. Skalenteile der CO-Anzeige: 50,5 SKT
12. Zählrate des Integrators für Restmethanol (Reaktorausgang): --

13. Formaldehydbestimmung (Reaktorausgang) durch Titration

Probenvolumen: 10 ml $\hat{=}$ 10 g

Verbrauch an 0,2 n H Cl

1. Messung: 28,4 ml

2. Messung: 28,4 ml

14. Zählrate des Integrators für Dimethyläther (Reaktorausgang): --

B. Meßwerte innerhalb der Schütttschicht

1. Konzentrationsmessungen

	1.Meß- stelle	2.Meß- stelle	3.Meß- stelle	4.Meß- stelle
absorbiertes Gas- volumen	1321ml	1397ml	1080ml	990ml
Menge des Absorbens	100 g	100 g	98 g	100 g
Formaldehydbestim- mung Probenvolumen	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
Verbrauch an 0,1 n H Cl				
1. Messung	0,89ml	2,36ml	2,05ml	1,77ml
2. Messung	0,97ml	2,40ml	2,04ml	1,78ml
Zählrate für Rest- methanol				
1. Messung	533829	89178	--	--
2. Messung	563479	67583	--	--

2. Temperaturmeßwerte

Schütttschicht- höhe in Strö- mungsrichtung cm	Axiale Temperatur		Wandtemperatur (außen)	
	Digitalvolt- meteranzeige mV	T [K]	Digitalvolt- meteranzeige mV	T [K]
0.0	10.60	534.0	10.61	534.0
1.0	10.80	539.5	10.76	537.5
2.0	11.07	545.0	10.95	542.0
3.0	11.39	553.0	11.16	547.5

Schütttschicht- höhe in Strömungsrichtung	Axiale Temperatur		Wandtemperatur (außen)	
	Digitalvoltmeteranzeige	T [K]	Digitalvoltmeteranzeige	T [K]
cm	mV		mV	
4.0	11.81	563.0	11.35	552.0
5.0	12.19	572.5	11.52	556.0
6.0	12.60	582.0	11.68	560.0
7.0	12.95	590.5	11.85	564.0
8.0	13.42	602.0	12.11	570.5
9.0	13.95	614.5	12.36	576.5
10.0	14.48	627.5	12.58	582.5
11.0	14.91	638.0	12.95	590.5
12.0	15.58	654.0	13.30	599.0
13.0	16.25	669.5	13.58	606.0
14.0	16.87	684.0	13.78	610.5
15.0	17.29	694.0	13.95	614.5
16.0	17.62	702.0	14.03	616.5
17.0	17.95	710.0	14.16	619.5
18.0	18.16	715.0	14.08	618.0
19.0	18.39	720.0	14.07	617.5
20.0	18.41	720.5	14.21	621.0
21.0	18.32	718.5	14.24	621.5
22.0	18.23	716.0	14.32	624.0
23.0	18.21	715.5	14.47	627.0
24.0	18.11	713.5	14.60	630.5
25.0	18.04	712.0	14.52	628.5
26.0	17.96	710.0	14.41	626.0
27.0	17.82	706.5	14.23	621.0
28.0	17.66	703.0	14.02	616.0
29.0	17.53	700.0	13.97	615.0
30.0	17.36	696.0	13.88	613.0
31.0	17.23	693.0	13.86	612.5
32.0	17.19	692.0	13.87	613.0
33.0	17.11	690.0	13.92	614.0
34.0	16.98	687.0	13.93	614.0

Schütttschicht- höhe in Strömungsrichtung	Axiale Temperatur		Wandtemperatur (außen)	
	Digitalvoltmeteranzeige	T [K]	Digitalvoltmeteranzeige	T [K]
cm	mV		mV	
35.0	16.82	683.0	13.84	612.0
36.0	16.68	680.0	13.65	607.5
37.0	16.55	676.5	13.51	604.0
38.0	16.38	672.5	13.38	601.0
39.0	16.27	670.0	13.25	598.0
40.0	16.07	665.0	13.01	592.0
41.0	15.89	661.0	12.92	590.0
42.0	15.78	658.0	13.01	592.0
43.0	15.70	656.5	13.04	592.5
44.0	15.60	654.0	13.02	592.0
45.0	15.44	650.5	13.00	592.0
46.0	15.27	646.0	12.94	590.5
47.0	15.14	643.0	12.76	586.0
48.0	15.05	641.0	12.62	583.0
49.0	14.91	638.0	12.55	581.0
50.0	14.81	635.5	12.48	579.0

Die Kelvintemperaturen sind in dieser Tabelle auf 0,5 grd auf- bzw. abgerundet angegeben.

C. Stoffbilanz und wichtige Betriebsparameter für den Reaktor

Mit den o.a. Meßdaten läßt sich die Methanolbilanz wie folgt berechnen:

Der Molenstrom des zugegebenen Methanols ergibt sich zu

$$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{232,57 \text{ g mol}}{h \cdot 32,04 \text{ g}}$$

$$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 7,26 \text{ mol/h}$$

Dies entspricht einem Volumenstrom von (ideales Gasgesetz vorausgesetzt)

$$\dot{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot R \cdot (t_G + 273,15)}{p_{\text{Luft}}} = \frac{7,26 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ Nm}^2 \cdot 306,15 \text{ grad}}{h \text{ mol grad } 0,9835 \cdot 10^5 \text{ N}}$$

$$\dot{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,1879 \text{ m}^3/\text{h}$$

Damit kann jetzt der Volumenstrom der zugegebenen Luft bestimmt werden zu

$$\dot{V}_{\text{Luft}} = \dot{V}_{\text{pr}} - \dot{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3,7018 \text{ m}^3/\text{h} - 0,1879 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\dot{V}_{\text{Luft}} = 3,5139 \text{ m}^3/\text{h} ,$$

und der Molenstrom der zugeführten Luft ist

$$\dot{n}_{\text{Luft}} = \frac{p_{\text{Luft}} \cdot \dot{V}_{\text{Luft}}}{R \cdot (t_G + 273,15)} = \frac{0,9835 \cdot 10^5 \cdot 3,5139 \text{ mol}}{h \cdot 8,3145 \cdot 306,15}$$

$$\dot{n}_{\text{Luft}} = 135,77 \text{ mol/h}$$

Der Gesamtmolenstrom mit dem der Reaktor beaufschlagt wurde, ist damit

$$\dot{n}_{\text{ges}} = \dot{n}_{\text{Luft}} + \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 135,77 \text{ mol/h} + 7,26 \text{ mol/h}$$

$$\dot{n}_{\text{ges}} = 143,03 \text{ mol/h}$$

Der Methanoldmolenbruch am Reaktoreingang berechnet sich zu

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\dot{n}_{\text{ges}}} = \frac{7,26}{143,03}$$

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0507 \quad \frac{\text{Mole CH}_3\text{OH}}{\text{Mole Gemisch}}$$

Hier wird in Molenbrüchen gerechnet, da diese im Gegensatz zu c_i unabhängig sind von der Temperatur und vom Druck.

Neben den Molen- bzw. Volumenströmen der einzelnen Komponenten, der Reaktoreingangskonzentration an Methanol und der Reaktoreingangstemperatur der Reaktanden ($= T_K$) ist ein weiterer wichtiger Betriebsparameter die Querschnittsbelastung G [$\text{kg/m}^2\text{h}$] bzw. die spez. Gasbelastung w [$\text{Nl/m}^2\text{h}$].

$$G = \frac{4(\dot{n}_{\text{Luft}} \cdot M_{\text{Luft}} + \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}})}{\pi d^2 \cdot 1000} =$$

$$= \frac{4(135,77 \text{ mol/h} \cdot 28,966 \text{ g/mol} + 232,57 \text{ g/h} \cdot 1 \text{ kg})}{\pi \cdot 0,032 \cdot 0,032 \text{ m}^2 \cdot 1000 \text{ g}}$$

$$G = 5179,1 \text{ kg/m}^2\text{h}$$

$$w = \frac{v_{\text{pr}} \cdot T_o \cdot p_{\text{Luft}} \cdot 4}{(t_G + 273,15) \cdot p_o \cdot \pi d^2} =$$

$$= \frac{3701,8 \text{ l} \cdot 273,15 \text{ grad} \cdot 0,9835 \cdot 10^5 \text{ N m}^2 \cdot 4}{k 306,15 \text{ grad m}^2 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \pi \cdot 0,032 \cdot 0,032 \text{ m}^2}$$

$$w = 3987,1 \cdot 10^3 \text{ Nl/m}^2\text{h}$$

Bei der Formaldehyd-Titration von 10 g der Lösung (Absorption Reaktorausgang) ergab sich ein Verbrauch von 28,4 ml 0,2 n HCl. Da 1 ml 0,1 n HCl 3,003 mg CH_3O entsprechen, war die insgesamt absorbierte Formaldehydmenge im Waschwasser ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 1800 \text{ g}$) 30,7 g CH_2O . Diese Menge war in $V_{\text{abs}} = 571,2 \text{ l}^2$ enthalten. Der Mengenstrom an Formaldehyd im Produktgasstrom ergibt sich demzufolge zu

$$\dot{m}_{\text{CH}_2\text{O}} = 30,7 \text{ g} \cdot \frac{v_{\text{pr}}}{v_{\text{abs}}} = 30,7 \text{ g} \cdot \frac{3701,8 \text{ l}}{\text{h} \cdot 571,2 \text{ l}}$$

$$\dot{m}_{\text{CH}_2\text{O}} = 198,96 \text{ g/h}$$

und der Molenstrom ist

$$\dot{n}_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_2\text{O}}} = \frac{198,96 \text{ g mol}}{\text{h } 30,03 \text{ g}}$$

$$\dot{n}_{\text{CH}_2\text{O}} = 6,625 \text{ mol/h}$$

Damit erhält man für den Bildungsgrad von Formaldehyd aus Methanol am Reaktorausgang

$$B_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_2\text{O}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},0}} = \frac{6,625 \text{ mol h}}{\text{h } 7,26 \text{ mol}}$$

$$B_{\text{CH}_2\text{O}} = 0,912$$

Der Bildungsgrad von CO am Reaktorausgang läßt sich wie folgt bestimmen: Der Schreiberausschlag betrug 50,5 SKT. Aufgrund der in Abschnitt 3.3.4 Abbildung 3.3.4-1 dargestellten Eichkurve entspricht dieser Schreiberausschlag einer Volumenkonzentration an CO im Produktgasstrom von

$$C_{\text{CO}} = 0,48 \%$$

Der Volumenstrom von CO ist dann bei $p_{\text{Luft}} = 0,9835 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ und $t_G = 33^\circ\text{C}$

$$\dot{V}_{\text{CO}} = \dot{V}_{\text{pr}} \cdot 0,0048$$

$$\dot{V}_{\text{CO}} = 17,77 \text{ l/h}$$

Im sog. Normzustand von 0°C und $1,01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ beträgt das Volumen

$$\dot{V}_{\text{CO},N} = \dot{V}_{\text{CO}} \frac{p_{\text{Luft}}}{p_N} \cdot \frac{273,15}{(t_G + 273,15)} = 17,77 \cdot \frac{0,9835 \cdot 10^5}{1,01325 \cdot 10^5} \cdot \frac{273,15}{306,15} \text{ NI/h}$$

$$\dot{V}_{\text{CO},N} = 15,39 \text{ NI/h}$$

Da für alle idealen Gase gilt

$$1 \text{ Nm}^3 = (1/22,415) \text{ kmol}$$

entspricht dieser Volumenstrom einem Molenstrom von

$$\dot{n}_{\text{CO}} = \frac{\dot{V}_{\text{CO},N}}{22,415} \text{ mol/h}$$

$$\dot{n}_{\text{CO}} = 0,686 \text{ mol/h}$$

Der Bildungsgrad von CO ist dann

$$B_{\text{CO}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},0}} = \frac{0,686 \text{ mol h}}{h \ 7,26 \text{ mol}}$$

$$B_{\text{CO}} = 0,094$$

Der Restanteil an Methanol am Reaktorausgang war

$$f_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},\text{Rest}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},0}} = 0$$

Für die Gesamtmethanolbilanz über den Reaktor gilt

$$B_{\text{CH}_2\text{O}} + B_{\text{CO}} + f_{\text{CH}_3\text{OH}} \stackrel{!}{=} 1$$

bzw.

$$0,912 + 0,094 + 0 = 1,006$$

D. Bestimmung der Methanol- und Formaldehydkonzentrationen innerhalb der Schütttschicht.

Mit den Unter A und B angegebenen Meßergebnissen und dem o.a. Rechnungsgang, ergeben sich für die Bildungsgrade von Formaldehyd und die Restanteile von Methanol an den Meßstellen inner-

halb der Schütttschicht die folgenden Werte:

Meßstelle	1	2	3	4
B_{CH_2O}	0,358	0,868	0,946	0,9118
f_{CH_3OH}	0,602	0,114	0	0

In der Abb. 4.1-1 sind die Meßergebnisse dieses Versuches zusammengestellt.

Die Darstellung zeigt Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Wandtemperatur T_W . Diese Unregelmäßigkeiten treten immer an den Stellen im Reaktor auf, an denen eine Gasprobe zur Bestimmung des axialen Konzentrationsverlaufs von Methanol und Formaldehyd entnommen wurde. Sie sind mit der an diesen Orten auftretenden erhöhten Wärmeabfuhr aus dem Reaktor zu erklären und sind stellenweise sogar noch im axialen Temperaturverlauf T_{AX} zu erkennen.

Aus der Darstellung des Bildungsgrades von Formaldehyd in Abhängigkeit von der Reaktorlänge ersieht man, daß die Bildung von Formaldehyd mit Erreichen des Temperaturmaximums praktisch abgeschlossen ist, was gleichzeitig ein Absinken der Methanolkonzentration auf Null bedeutet. Die leichte Abnahme an Formaldehyd bis zum Reaktorende hin wird durch die Bildung von CO verursacht.

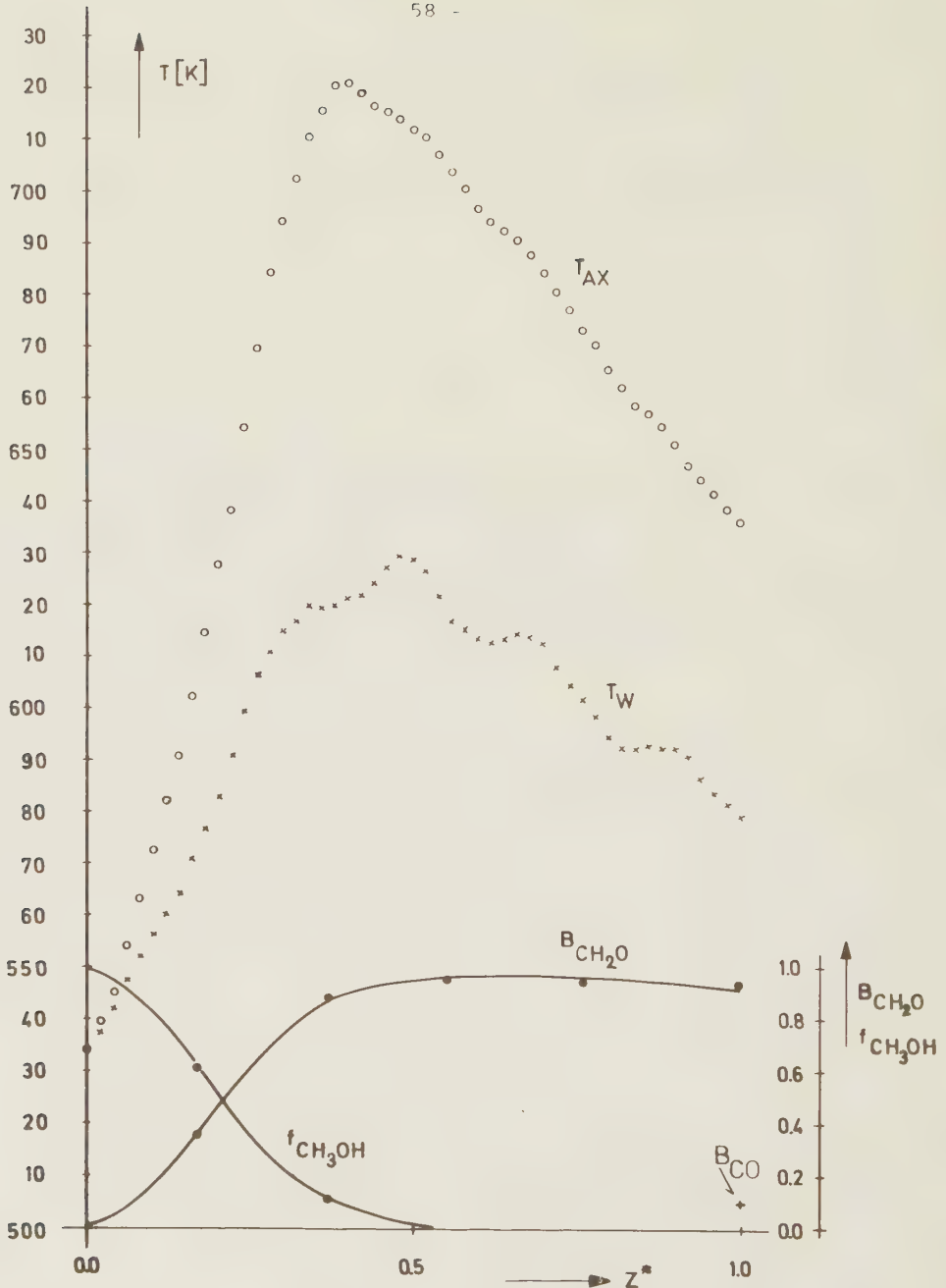


Abb. 4.1-1: Meßergebnisse von Versuch Nr. 41

4.2 Weitere Meßergebnisse

In der Tabelle 4.2-1 sind für jeden Versuch die wichtigsten Betriebsparameter sowie die wesentlichsten Meßergebnisse angegeben. Die wichtigsten Betriebsparameter sind die Kühlmitteltemperatur T_K , diese ist identisch mit der Eintrittstemperatur T_O des Reaktionsgemisches in den Reaktor, der Gesamtmolenstrom $\dot{n}_{ges}$ und der Methanoldmolenstrom $\dot{n}_{CH_3OH}$ mit denen der Reaktor beaufschlagt wurde, der Eintrittsmolenbruch des Methanols $x_{CH_3OH,O}$, die Querschnittsbelastung G , der Gesamtdruck vor dem Reaktor p_O , und der Druckverlust der Schütttschicht $\Delta p_{Schütt}$. Die wesentlichsten Meßergebnisse sind der Bildungsgrad für Formaldehyd B_{CH_2O} , der Bildungsgrad für Kohlenmonoxyd B_{CO} und der Restanteil Methanol f_{CH_3OH} jeweils am Reaktorausgang gemessen. In der letzten Spalte der Tabelle 4.2-1 ist die Methanolbilanz angegeben.

Die Abbildung 4.2-1 zeigt die in einigen Versuchen gemessenen axialen Konzentrationsverläufe von Methanol und Formaldehyd, hier dargestellt als Restanteil bzw. als Bildungsgrad der entsprechenden Komponente.

Die bei jedem Versuch gemessenen Temperaturverläufe in der Reaktorachse und der Reaktorwand sind im Institut für Technische Chemie, Lehrstuhl Reaktionstechnik der Universität Erlangen-Nürnberg hinterlegt.

Vers. Nr.	$T_K = T_o$ K	$\dot{n}_{ges}$ mol/h	$\dot{n}_{CH_3OH}$ mol/h	$x_{CH_3OH, o}$	G kg/m ² h	$P_o \cdot 10^{-5}$ N/m ²	$\Delta p_{Schütt} \cdot 10^{-5}$ N/m ²	B_{CH_2O}	B_{CO}	f_{CH_3OH}	$\Sigma B_i + \Sigma f_i$
1	513,15	146,68	7,635	0,0520	5313,86	1,157	0,181	0,976	0,071	-	1,047
2	512,15	141,29	7,598	0,0538	5119,66	1,165	0,183	0,932	0,061	-	0,993
3	523,15	142,57	7,590	0,0532	5165,50	1,164	0,191	0,943	0,083	-	1,026
4	522,15	144,97	7,590	0,0524	5251,98	1,179	0,196	0,920	0,069	-	0,989
5	523,15	142,67	7,550	0,0530	5169,04	1,167	0,188	0,948	0,076	-	1,024
6	533,15	144,85	7,610	0,0525	5247,62	1,188	0,199	0,908	0,100	-	1,008
7	533,15	142,24	7,503	0,0528	5152,97	1,175	0,195	0,899	0,091	-	0,990
8	503,15	138,86	7,012	0,0505	5029,62	1,131	0,156	0,923	0,030	0,085	1,038
9	533,15	141,60	4,136	0,0292	5117,87	1,156	0,173	0,925	0,034	0,034	0,993
10	523,15	143,53	4,083	0,0284	5186,63	1,152	0,165	0,906	0,029	0,061	0,996
11	493,15	142,94	7,466	0,0522	5178,14	1,133	0,151	0,482	0,008	0,475	0,965
12	503,15	142,83	7,474	0,0523	5174,29	1,144	0,164	0,880	0,031	0,098	1,009
13	498,15	144,95	7,503	0,0518	5251,13	1,149	0,166	0,691	0,017	0,261	0,969
14	513,15	144,35	4,038	0,0280	5215,81	1,141	0,155	0,786	0,021	0,171	0,978
15	522,15	146,68	4,040	0,0275	5301,62	1,151	0,171	0,918	0,029	0,066	1,013
16	517,15	143,75	4,086	0,0284	5194,40	1,124	0,157	0,890	0,032	0,097	1,019
17	493,15	71,05	3,613	0,0508	2573,77	1,035	0,053	0,904	0,046	0,022	0,9702
18	493,15	71,77	2,048	0,0285	2593,35	1,022	0,049	0,719	0,018	0,225	0,962
19	503,15	145,36	7,429	0,0511	5265,27	1,140	0,145	0,918	0,053	0,040	1,011

Tabelle 4.2-1: Zusammenstellung der wichtigsten Versuchsparameter und Meßergebnisse

Vers.- Nr.	$T_K = T_O$ K	$\dot{n}_{ges}$ mol/h	$\dot{n}_{CH_3OH}$ mol/h	$x_{CH_3OH, O}$	G kg/m ² h	$P_O \cdot 10^{-5}$ N/m ²	$\Delta P_{Schütt} \cdot 10^{-5}$ N/m ²	B_{CH_2O}	B_{CO}	f_{CH_3OH}	$\Sigma B_i + \Sigma f_i$
20	523,15	145,37	7,474	0,0514	5265,95	1,157	0,171	0,926	0,068	0,007	1,001
21	498,15	145,59	7,291	0,0501	5271,37	1,128	0,148	0,664	0,014	0,0311	0,989
22	508,15	145,82	7,441	0,0510	5280,26	1,120	0,141	0,899	0,034	0,041	0,974
23	520,15	144,31	7,392	0,0512	5225,67	1,115	0,124	0,938	0,041	0,005	0,984
24	496,15	141,18	7,229	0,0512	5112,34	1,123	0,139	0,828	0,021	0,185	1,034
25	508,15	144,35	7,416	0,0514	5227,18	1,131	0,152	0,888	0,032	0,043	0,963
26	518,15	143,56	7,310	0,0509	5198,34	1,135	0,164	0,915	0,046	0,009	0,970
27	453,15	147,79	6,931	0,0469	5349,36	1,117	0,123	0,028	0,001	0,947	0,976
28	493,15	74,29	3,772	0,0508	2473,84	1,048	0,052	0,881	0,034	0,075	0,990
29	503,15	73,05	3,693	0,0506	2645,08	1,036	0,053	0,969	0,033	0,008	1,010
30	513,15	72,87	3,693	0,0501	2638,32	1,051	0,053	0,975	0,064	0,001	1,040
31	523,15	72,09	3,839	0,0533	2611,14	1,049	0,061	0,911	0,083	0,003	0,997
32	533,15	72,65	3,745	0,0516	2630,98	1,052	0,064	0,887	0,097	-	0,984
33	508,15	73,15	3,704	0,0506	2648,73	1,047	0,057	0,940	0,057	0,005	1,002
34	513,15	147,15	7,225	0,0491	5327,55	1,150	0,168	0,915	0,048	0,022	0,985
35	513,15	147,75	7,124	0,0482	5348,82	1,147	0,169	0,951	0,050	-	1,001
36	513,15	144,89	7,331	0,0505	5246,55	1,153	0,167	0,960	0,068	-	1,028
37	523,15	145,00	7,338	0,0506	5250,53	1,163	0,168	0,956	0,080	-	1,036
38	503,15	141,59	7,265	0,0513	5127,48	1,132	0,151	0,946	0,039	0,040	1,025
39	533,15	141,24	7,287	0,0515	5114,86	1,149	0,164	0,943	0,108	-	1,051
40	493,15	143,62	7,304	0,0508	5200,75	1,120	0,136	0,823	0,023	0,203	1,049
41	533,15	143,03	7,260	0,0507	5179,10	1,167	0,181	0,912	0,094	-	1,006

Fortsetzung von Tabelle 4.2-1

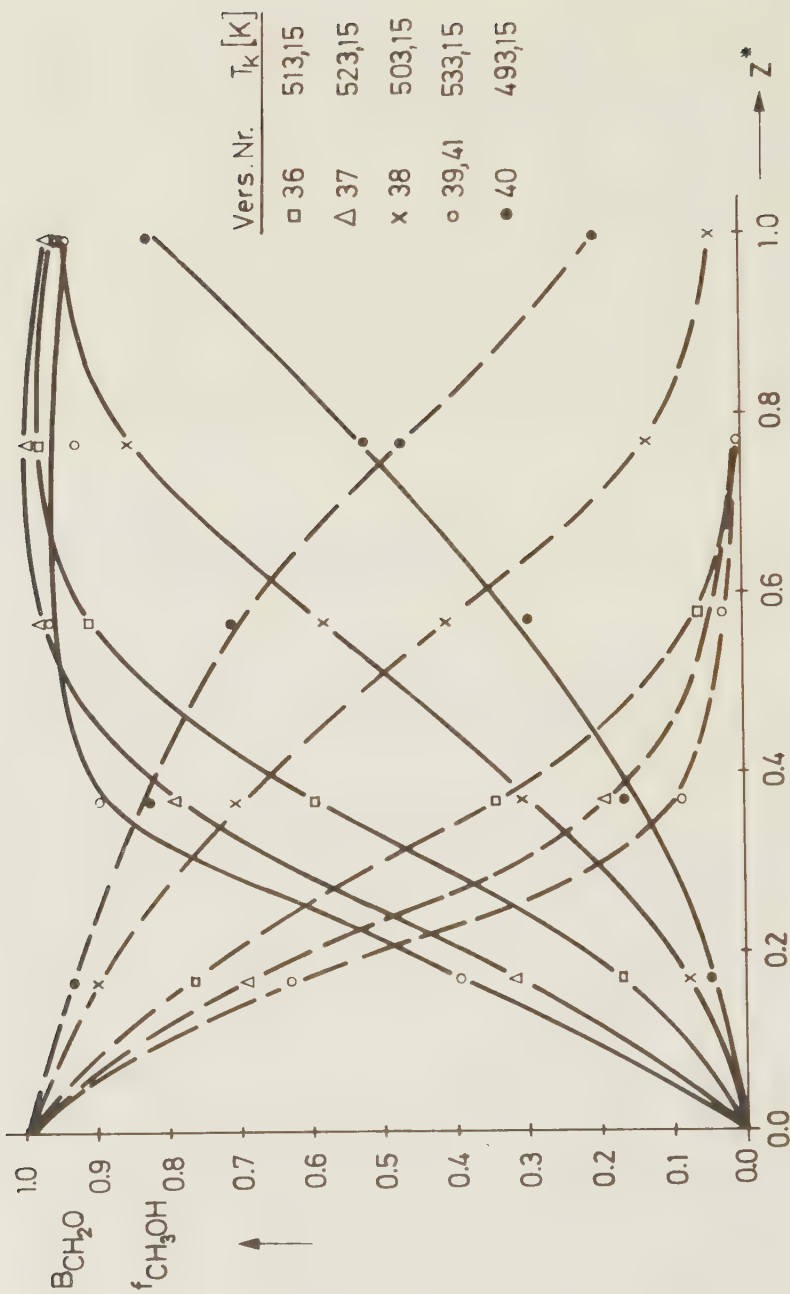
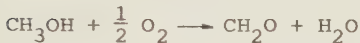


Abb. 4.2-1: Bildungsgrad Formaldehyd und Restanteil Methanol in Abhängigkeit von der Schütttschichthöhe bei unterschiedlichen Kühlmitteltemperaturen.

5. Versuchsauswertung

5.1 Kinetik und Thermodynamik der untersuchten Reaktion

Wie schon im Abschnitt 3.1 dargestellt wurde, spielen bei der Oxydation von Methanol zu Formaldehyd an einem Eisen-Molybdän-Titanoxyd Kontakt nur zwei Reaktionen eine Rolle. Das sind die erwünschte Hauptreaktion



und die unerwünschte Folgereaktion



Arbeiten, die sich mit derselben Umsetzung bei Verwendung eines ähnlichen Kontaktes beschäftigen, bestätigen dies [5.1,5.2,5.3] . Als kinetisches Modell wird in diesen Arbeiten angegeben:

Für die Bildungsgeschwindigkeit von Formaldehyd (1.Reaktion)

$$r_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH},\text{S}}^{0,75}}{(1 + x_{\text{CH}_3\text{OH},\text{S}}^{0,5})^{0,5}} \cdot p^{0,75} \cdot k_{01} \exp(-E_1/\mathcal{R}T_S) \quad 5.1-1$$

und für die Bildungsgeschwindigkeit von Kohlenmonoxyd (2.Reaktion)

$$r_{\text{CO}} = (x_{\text{CH}_3\text{OH},\text{O}} - x_{\text{CO}}) \cdot p \cdot k_{02} \exp(-E_2/\mathcal{R}T_S) \quad 5.1-2$$

Diese Geschwindigkeitsgleichungen wurden als hinreichend angesehen und auch in dieser Arbeit zugrundegelegt.

Die Reaktionsenthalpien ΔH_{R1} und ΔH_{R2} können aus den Standardbildungsenthalpien ΔH_B^0 der auftretenden chemischen Spezies bestimmt werden. Bei Standardbedingungen von 25°C und 1,013 bar be-

tragen die Standardbildungsenthalpien [5.4] :

Spezies	CH ₃ OH	CH ₂ O	CO	H ₂ O	O ₂
$-\Delta H_B^0$ [J/kmol]	$2,013 \cdot 10^8$	$1,185 \cdot 10^8$	$1,106 \cdot 10^8$	$2,42 \cdot 10^8$	0,0

Als Differenz der Standardbildungsenthalpien von Reaktionsprodukten und Ausgangsstoffen bestimmen sich die Reaktionsenthalpien bei Standardbedingungen zu

$$-\Delta H_{R1}^0 = 1,592 \cdot 10^8 \text{ [J/kmol]} \text{ und } -\Delta H_{R2}^0 = 2,341 \cdot 10^8 \text{ [J/kmol]}$$

Für eine Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten

$$K_p = \exp \left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT} \right)$$

benötigt man die freien Reaktionsenthalpien ΔG_R^0 , die man wie die Reaktionsenthalpien aus den freien Bildungsenthalpien ΔG_B^0 der Moleküllarten bestimmt. Die freien Bildungsenthalpien haben bei Standardbedingungen folgende Werte [5.4] :

Spezies	CH ₃ OH	CH ₂ O	CO	H ₂ O	O ₂
$-\Delta G_B^0$ [J/kmol]	$1,617 \cdot 10^8$	$1,125 \cdot 10^8$	$1,374 \cdot 10^8$	$2,288 \cdot 10^8$	0,0

Damit ergibt sich für

$$-\Delta G_{R1}^0 = 1,769 \cdot 10^8 \text{ [J/kmol]} \text{ und } -\Delta G_{R2}^0 = 2,537 \cdot 10^8 \text{ [J/kmol]}$$

und die Gleichgewichtskonstanten nehmen bei Standardbedingungen folgende Werte an:

$$K_{p1} = 2,9 \cdot 10^{31} \text{ und } K_{p2} = 2,8 \cdot 10^{44}$$

Diese hohen Werte der Gleichgewichtskonstanten für die Haupt- und Folgereaktion lassen bei beiden Reaktionen eine Rückreaktion nicht erwarten. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Reaktionsprodukte.

5.2 Reaktormodell

Als Reaktormodell zur Auswertung der Versuchsergebnisse wurde das stationäre zweidimensionale pseudohomogene Modell gewählt. Hierfür sprachen die folgenden Gründe:

1. Das in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte heterogene Reaktormodell gilt streng genommen nur wenn im Katalysatorkorn eine einzige Reaktion vom Typ $A_1 \rightarrow A_2$ abläuft. Im vorliegenden Fall haben wir es jedoch mit einem Reaktionssystem zu tun, das schematisch wie folgt aussieht:



2. Wie die Bilanzgleichungen des heterogenen Reaktormodells zeigen, benötigt man für die Lösung der Gleichungen der soliden Phase die Kenntnis von Transportparametern, die spezifisch sind für den verwendeten Katalysator, da sie abhängig sind von der Art, der Form, der Zusammensetzung und dem Herstellungsverfahren. Dies sind z.B. die effektiven Diffusionskoeffizienten der auftretenden chemischen Spezies im Katalysatorkorn, die Porenstruktur des Katalysators und die davon abhängenden Tortositätsfaktoren und Porenausnutzungsgrade. Zur Zeit wird am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg daran gearbeitet, solche Parameterwerte für den in dieser Arbeit benutzten Katalysator zu bestimmen [5.5]. Hingegen kann

man die Werte der effektiven Wärme- und Stofftransportparameter für die Schüttung, wie sie zur Lösung des pseudohomogenen Reaktormodells benötigt werden, aufgrund von Korrelationsbeziehungen berechnen, die die Eigenschaften der Schüttung berücksichtigen (Schüttdichte, Lückengrad, Kornform usw.).

3. Für das heterogene Reaktormodell müssen jeweils die Bilanzgleichungen für die fluide und die solide Phase gelöst werden. Dies erfordert gegenüber dem pseudohomogenen Reaktormodell die Lösung der doppelten Anzahl von Bilanzgleichungen unter Berücksichtigung der Randbedingungen zwischen den beiden Phasen. Damit verlangt das heterogene Modell einen erheblich höheren Aufwand an Berechnungen und Rechenzeit.

Die Bilanzen des angewandten stationären pseudohomogenen zweidimensionalen Reaktormodells lauten:

Massenbilanzen (dimensionslos)

$$-\frac{\partial y_i}{\partial z^*} + \kappa_1 \left(\frac{\partial^2 y_i}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial y_i}{\partial r^*} \right) + \kappa_2 \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j = 0, \quad i=1 \dots N$$

5.2-1

mit den Randbedingungen

$$z^* = 0 : \quad y_i = y_{i0} \quad \text{für} \quad 0 \leq r^* \leq 1$$

$$r^* = 0 : \quad \frac{\partial y_i}{\partial r^*} = 0 \quad \text{für} \quad 0 \leq z^* \leq 1$$

$$r^* = 1 : \quad \frac{\partial y_i}{\partial r^*} = 0 \quad \text{für} \quad 0 \leq z^* \leq 1$$

und

$$\kappa_1 = \frac{\rho}{\rho_o} \frac{D_{r,eff} \cdot L}{u_o \cdot R^2} = \frac{\rho}{\rho_o} \cdot \frac{L}{R} \cdot \frac{d_p}{R} \cdot \frac{D_{r,eff}}{u_o d_p} = \frac{\rho}{\rho_o} \cdot \frac{L}{R} \cdot \frac{d_p}{R} \cdot \frac{1}{Pe_{r,m}}$$

$$\kappa_2 = \frac{\bar{M}_o \cdot L}{\rho_o u_o} \left[\frac{m^3 S}{kmol} \right]$$

Gegenüber dem im Abschnitt 2.2.1 angegebenen pseudohomogenen Reaktormodell sind - außer der Stationarität - noch die Vereinfachungen gemacht worden, daß der Stofftransport in axialer Richtung nur durch Konvektion bewirkt wird und daß die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung vernachlässigbar klein ist.

Weiterhin wurden die Massenbilanzen hier in Pseudomolenbrüchen geschrieben. Dies ist besonders bei Reaktionen mit Molzahländerungen von Vorteil, da die Pseudomolenbrüche bezogen sind auf die Gesamt molzahl am Eingang des Reaktors und nicht auf die jeweils aktuelle Molzahl. Für die verschiedenen Konzentrationsangaben gelten die folgenden Beziehungen (ideales Verhalten vorausgesetzt):

$$\text{Pseudomolenbruch } [-] : \quad y_i = \frac{n_i}{n_o} \quad \text{mit } n_o = \sum_{i=1}^N n_{i0}$$

$$\text{Molenbruch } [-] : \quad x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^N y_i}$$

$$\text{Partialdruck } \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \quad p_i = p_{\text{ges}} \cdot x_i$$

$$\text{Konzentration } \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] : \quad c_i = \frac{p_i}{RT} \quad \text{mit } R = 8315 \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol K}} \right]$$

Enthalpiebilanz (dimensionslos)

$$-\frac{\partial \vartheta}{\partial z^*} + \kappa_3 \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial \vartheta}{\partial r^*} \right) + \kappa_4 \sum_{j=1}^M (-\Delta H_R)_j r_j = 0 \quad 5.2-2$$

mit den Randbedingungen

$$z^* = 0: \quad \vartheta = 1 \quad \text{für} \quad 0 \leq r^* \leq 1$$

$$r^* = 0: \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial r^*} = 0 \quad \text{für} \quad 0 \leq z^* \leq 1$$

$$r^* = 1: \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial r^*} = B_1 (\vartheta - \vartheta_w) \quad \text{für} \quad 0 \leq z^* \leq 1$$

und

$$\kappa_3 = \frac{\lambda_{r,eff} \cdot L}{\bar{c}_p u_o \rho_o R^2} = \frac{L}{R} \cdot \frac{d_p}{R} \cdot \frac{\lambda_{r,eff}}{u_o \rho_o \bar{c}_p d_p} = \frac{L}{R} \cdot \frac{d_p}{R} \cdot \frac{1}{Pe_{r,h}}$$

$$\kappa_4 = \frac{L}{\bar{c}_p u_o \rho_o T_o} \left[\frac{m^3 S}{KJ} \right]$$

Auch die Enthalpiebilanz ist gegenüber der in Abschnitt 2.2.1 angegebenen vereinfacht durch die Annahmen der Stationarität, daß der Wärmetransport in axialer Richtung nur durch Konvektion bewirkt wird und daß die Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung konstant bleibt.

Das zu lösende Gleichungssystem besteht also aus den Materialbilanzen für die fünf vorhandenen chemischen Spezies

Komponente 1 : CH_3OH

Komponente 2 : CH_2O

Komponente 3 : CO

Komponente 4 : H_2O

Komponente 5 : O_2

und der Enthalpiebilanz.

Die im Abschnitt 5.1.1 angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen gehen für das pseudohomogene Reaktormodell über in

$$r_1 = r_{CH_2O} = \frac{y_1^{0,75}}{(1+y_1^{0,5})^{0,5}} p^{0,75} k_{O1} \exp(-E_1/RT) \quad 5.2-3$$

und

$$r_2 = r_{CO} = (y_{1,O} - y_3) \cdot p \cdot k_{O2} \exp(-E_2/RT) \quad 5.2-4$$

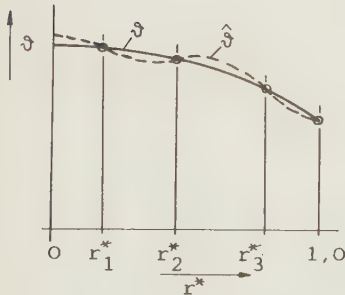
Es wird also nicht mehr mit den an der Katalysatoroberfläche herrschenden Bedingungen gerechnet.

5.3 Rechenprogramm zur Auswertung der Versuchsergebnisse

Das System der partiellen Differentialgleichungen des stationären zweidimensionalen pseudohomogenen Reaktormodells wurde mit Hilfe der Kollokationsmethode gelöst [5.6, 5.7, 5.8]. Ausgehend von einem Näherungsansatz für den exakten Funktionsverlauf in radialer Richtung werden dabei die partiellen Differentialgleichungen in Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen überführt.

Als Näherungsansatz verwendet man eine Linearkombination von Jacobipolynomen, deren Koeffizienten man so bestimmt, daß der approximierte radiale Funktionsverlauf an bestimmten Stellen, den sogenannten Kollokationsstellen, möglichst exakt wiedergegeben wird. Als Kollokationsstellen wählt man im Hinblick auf die angestrebte Genauigkeit die Nullstellen des ersten im Näherungsansatz unberücksichtigten Jacobipolynoms (vgl. Abb. 5.3-1). Durch diese Vorgehensweise lassen sich die Operatoren

$\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)$ und $\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right)$ algebraisieren.



Gesucht: Gute Näherung

$\hat{\vartheta}(r^*, z^*)$ für $\vartheta(r^*, z^*)$

Forderung: An gewissen Stellen

r_K^* soll $\hat{\vartheta}(r_K^*, z^*)$ und $\vartheta(r_K^*, z^*)$ gut übereinstimmen, d.h. das

Residuum $R(r_K^*)$ soll Null sein!

Abb. 5.3-1 Vorgehensweise bei der Kollokationsmethode

Da eine ausführliche Beschreibung der hier gewählten Vorgehensweise in Vorbereitung ist [5.9], soll im Folgenden nur kurz die Struktur des Rechenprogramms zur zweidimensionalen Reaktorberechnung und Meßwerterfassung erläutert werden. Die Abb. 5.3-1 zeigt den Aufbau und Ablauf des Rechenprogramms.

Nach dem Start des Hauptprogramms MAIN wird zunächst das Unterprogramm EINAUS aufgerufen. Hier werden alle vom Programm benötigten chemischen und physikalischen Daten, die die untersuchte Reaktion betreffen, eingelesen und ausgeschrieben. Dies waren z.B. die Zahl der beteiligten Elemente, die Anzahl der in Betracht gezogenen chemischen Reaktionen und chemischen Spezies, die Element-Spezies-Matrix, die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten, thermodynamische Daten sowie die physikalischen Eigenschaften des Reaktionsgemisches und der durchströmten Schüttung. Weiterhin werden die Kollokationsinformationen (Anzahl und Lage der Kollokationsstellen) und die vom Optimierprogramm benötigten Daten eingelesen und ausgeschrieben. Von dem Unterprogramm EINAUS wird darüberhinaus das Unterprogramm LINGL angestoßen. LINGL löst Probleme der linearen Algebra wie die Inversion quadratischer und nichtquadratischer Matrizen, Bestimmung der Determinanten und des Ranges einer Matrix, Lösung von linearen Gleichungssystemen. Dieses Unterprogramm sorgt damit im Anfangsstadium für eine Beschränkung des eingegebenen Reaktionssystems auf die linear unabhängigen Reaktionsgleichungen. Nach Rückkehr in das Hauptprogramm MAIN wird das Unterprogramm MAWER aufgerufen, um die Matrix Werte - diese Matrix enthielt in diesem Falle sämtliche Konzentrations- und Temperaturmeßwerte - zu versorgen. Vor dem Aufruf der Optimerroutine Simplex [2.20] - SIMPNM - muß durch das Unterprogramm ZUORD eine Zuordnung der Variablen bzw. Parameter erfolgen, die vom Optimierprogramm als zu optimierende Größen behandelt werden sollen.

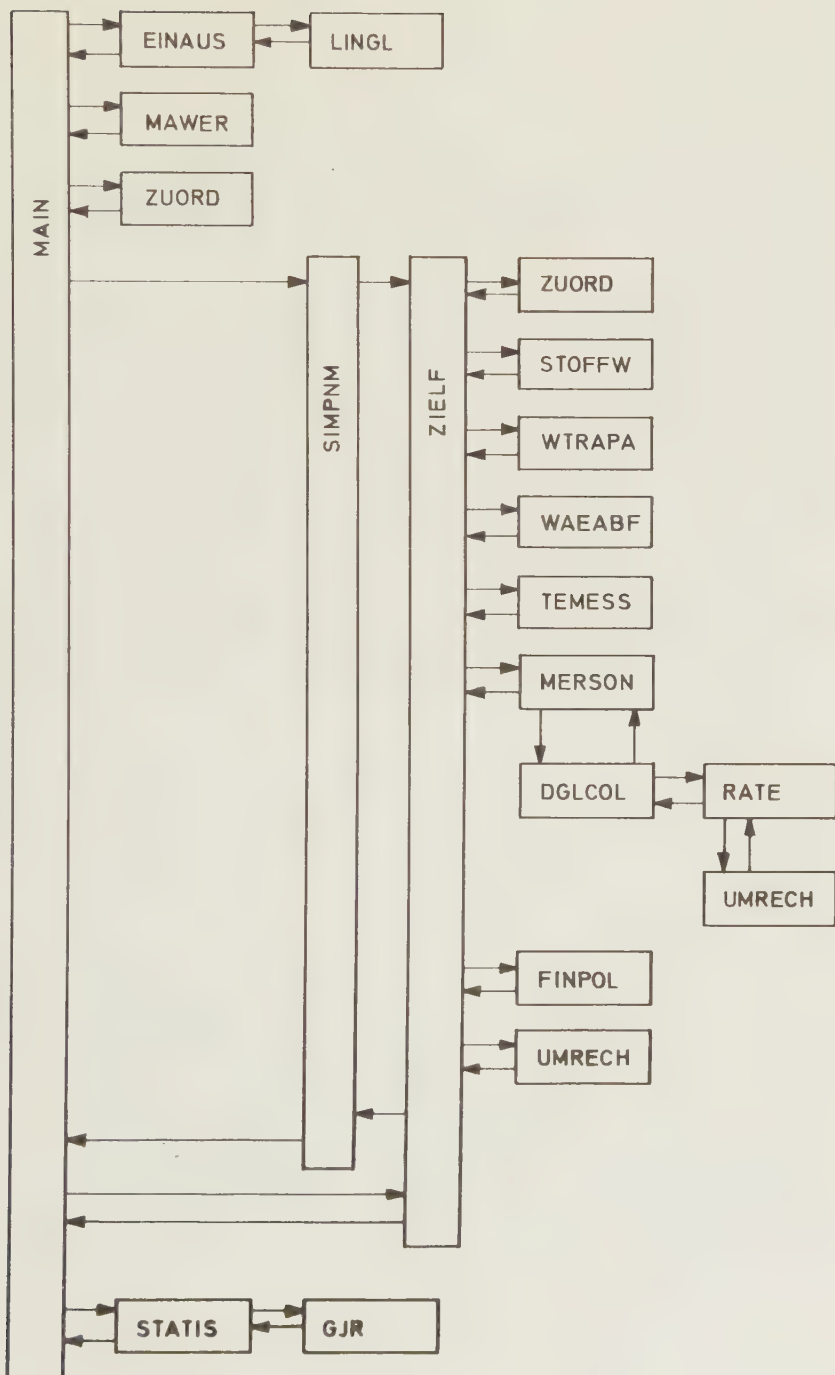


Abb. 5.3.1 Programmstruktur des verwendeten Rechenprogramms

Die eigentliche Durchrechnung des Reaktors erfolgt im Unterprogramm ZIELF mit den von diesem aufgerufenen weiteren Unterprogrammen. Hierzu müssen zunächst mit Hilfe einer Rücktransformation durch ZUORD die zuvor vereinbarten Optimiervariablen ihre aktuellen Benennungen wiedererhalten. Danach beginnt die Durchrechnung des Reaktors, wobei für jede der in axialer Richtung vorgegebenen Stützstellen mit Hilfe des Unterprogramms STOFFW die Temperatur-, Konzentrations- und Druckabhängigkeit der Stoffwerte berücksichtigt werden kann, wenn dies für erforderlich gehalten wird. Mit dem Unterprogramm WTRAPA können die Wärmetransportparameter $\lambda_{r,eff}$ und α_w für jede Stützstelle nach Zehner und Henneke [2.12] berechnet werden, falls diese Parameter nicht zur Optimierung freigegeben werden. Das Unterprogramm WAEABF dient zur Abschätzung der Wärmeabfuhr aus dem Reaktor, insbesondere zur näherungsweisen Bestimmung der Temperatur nahe der Reaktorwand. Dieses Programm wurde nur zu Beginn der Versuchsauswertung benutzt, zu einem Zeitpunkt, als es rein rechnerisch nicht gelang, die aufgrund der ablaufenden Reaktion freiwerdende Wärme aus dem Reaktor abzuführen. Für die Abschätzung der Größenordnung der Temperatur auf der Reaktorinnenseite wurde von der gemessenen axialen Temperatur ausgegangen und in radialer Richtung ein parabelförmiger Temperaturverlauf angenommen.

Zwei Gründe führten dazu das Unterprogramm TEMESS zu schreiben. Einmal wenn - wie oben schon erwähnt - die Lösung der Enthalpiebilanz keine vernünftigen Ergebnisse liefert, zum anderen wenn man an einer Lösung der Enthalpiebilanz nicht interessiert ist, da der gemessene Temperaturverlauf für besser als ein berechneter Temperaturverlauf erachtet wird. Mit dem Unterprogramm TEMESS kann dann der durch Lösung der Enthalpiebilanz erhaltene Temperaturverlauf mit dem gemessenen Temperaturverlauf überschrieben werden, und frei von der Enthalpiebilanz können die Materialbilanzen gelöst bzw. deren Parameter optimiert werden.

Die beiden letztgenannten Unterprogramme wurden im Anfangsstadium der Berechnungen angewandt, um vernünftige Startwerte für die zu optimierenden Parameter der Enthalpie- und Materialbilanzen zu erhalten.

Die Lösung der Bilanzgleichungen erfolgt mit den Unterprogrammen MERSON, DGLCOL, RATE und UMRECH. Das Unterprogramm MERSON (Integrationsverfahren nach Runge-Kutta-Merson [5.10, 5.11]) integriert die Bilanzgleichungen in axialer Richtung, während mit dem Unterprogramm DGLCOL die Funktionswerte des Näherungsansatzes in radialer Richtung an den Kollokationsstellen bestimmt werden. Für die Durchführung dieser Berechnungen werden die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten benötigt. Diese sind im Unterprogramm RATE hinterlegt. Das Unterprogramm UMRECH dient zur Umrechnung der dimensionslosen Größen in dimensionsbehaftete, sowie zur Bestimmung der Werte entsprechend den verschiedenen Konzentrationsangaben (vgl. Abschnitt 5.2).

In den seltensten Fällen wird die Lage der radialen Meßstellen mit der Lage der Kollokationsstellen zusammenfallen. Zur Berechnung der Zielfunktion ist jedoch die Kenntnis der berechneten Werte an den Meßstellen notwendig. Ausgehend von den Kollokationsstellen bzw. von den Randpunkten bei $r^* = 0$ und $r^* = 1$ führt das Unterprogramm FINPOL deswegen eine Funktioneninterpolation durch, um die für die Bildung der Zielfunktion benötigten Werte zu bestimmen. Dann wird noch einmal das Unterprogramm UMRECH aufgerufen, um danach die Funktionswerte für die nachfolgende Stützstelle im Reaktor zu berechnen. Liegen die Werte für alle Stützstellen (axial und radial) für den Reaktor vor, so wird vom Unterprogramm ZIELF noch der Wert der Zielfunktion berechnet. Danach springt das Programm in die Optimieroutine zurück, verändert dort die Werte der zu optimierenden

Parameter und rechnet den Reaktor neuerlich durch. Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, bis die Anzahl der für das Optimierprogramm vorgegebenen Iterationen (Anzahl der Durchrechnungen des Reaktors mit veränderten Parameterwerten) erreicht ist. Abschließend wird vom Hauptprogramm MAIN noch einmal das Unterprogramm ZIELF aufgerufen und der Reaktor mit der besten Parameterkombination berechnet (das ist die Kombination der Parameterwerte, die den minimalsten Wert der Zielfunktion zur Folge hatte). Dabei werden dann alle gemessenen und berechneten Werte ausgeschrieben. Zur statistischen Beurteilung der Rechenergebnisse - Bestimmung der Vertrauensintervalle der Parameter - dient das Unterprogramm STATIS. Die in ihm notwendige Matrizeninversion wird nach dem Verfahren von Gauß-Jordan-Rutishauser [5.12] im Unterprogramm GJR durchgeführt.

5.4 Problemspezifische Angaben

Im Folgenden sollen die Größen und deren Werte, sowie die Beziehungen angegeben werden, die abhängig sind von dem hier behandelten Reaktionssystem, vom Versuchsaufbau (z.B. Lage der Meßstellen) und von der Versuchsdurchführung.

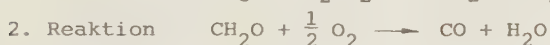
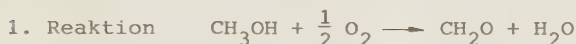
5.4.1 Werte der eingelesenen Daten

Neben den gemessenen Temperaturen und Konzentrationen wurden von dem zur Auswertung benutzten Rechenprogramm noch die Angabe der Werte folgender Größen benötigt:

1. Anzahl der beteiligten Elemente: 3
2. Anzahl der möglichen Reaktionen: 2
3. Anzahl der chemischen Spezies: 5
4. Die Element-Spezies Matrix

	CH ₃ OH	CH ₂ O	CO	H ₂ O	O ₂
C	1	1	1	0	0
H	4	2	0	2	0
O	3	1	1	1	2

5. Die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten



	CH ₃ OH	CH ₂ O	CO	H ₂ O	O ₂
1. Reaktion	-1	+1	0	+1	-0,5
2. Reaktion	0	-1	+1	+1	-0,5

6. Werte der Stoßfaktoren $k_{O_1} \left[\text{kmol/m}^3 \text{s} \left(\frac{\text{m}}{\text{N}} \right)^{0,75} \right]$ und $k_{O_2} \left[\text{kmol/m}^3 \text{s} \left(\frac{\text{m}}{\text{N}} \right)^2 \right]$ für die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen. Wenn sie optimiert werden sollten, mußten Startwerte angegeben werden.

7. Werte für die Aktivierungsenergien $E_j \left[\text{J/kmol} \right]$ in beiden Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen. Falls sie optimiert werden sollten, mußten Startwerte angegeben werden.

8. Die Reaktionsenthalpien $-\Delta H_{R1} = 0,1592 \cdot 10^6 \left[\text{KJ/kmol} \right]$
 $-\Delta H_{R2} = 0,2341 \cdot 10^6 \left[\text{KJ/kmol} \right]$

9. Die Molekulargewichte der Spezies

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32,04 \left[\text{kg/kmol} \right] \quad M_{\text{CH}_2\text{O}} = 30,027 \left[\text{kg/kmol} \right] \quad M_{\text{CO}} = 28,011 \left[\text{kg/kmol} \right]$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016 \left[\text{kg/kmol} \right] \quad M_{\text{O}_2} = 16 \left[\text{kg/kmol} \right]$$

10. Molekulargewicht des Inerten $M_{N_2} = 28,016 \text{ [kg/kmol]}$
11. Mittlere spez. Wärmekapazität des Reaktionsgemisches:
 $\bar{C}_p = 1,088 \text{ [KJ/kgK]}$
12. Für die Berechnung von $\lambda_{r,eff}$ und α_w nach [2.12] mußten die in diesen Korrelationsbeziehungen auftretenden Faktoren und Kennzahlen eingelesen werden.
13. Falls $\lambda_{r,eff}$ und α_w optimiert werden sollten, mußten Startwerte für diese Parameter angegeben werden.
14. Die Schüttdichte $\rho_{Schütt} = 1,122 \cdot 10^3 \text{ [kg/m}^3\text{]}$
15. Die Porosität der Schüttung: $\epsilon = 0,492$
16. Partikeldurchmesser: $d_p = 0,0029 \text{ [m]}$
17. Die Wärmeleitfähigkeit der Partikel: $\lambda_p = 0,335 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{KJ}}{\text{msK}} \right]$
18. Den effektiven radialen Dispersionskoeffizienten:
 $D_{r,eff} = 0,003 \text{ [m}^2/\text{s}] \text{ [5.13]}$
19. Reaktorlänge, Reaktordurchmesser und Wandstärke des Reaktors
 $L = 0,5 \text{ [m]} , d = 0,032 \text{ [m]} , s = 0,003 \text{ [m]}$
20. Zulaufmolenbrüche der chemischen Spezies und des Inerten
21. Betriebsparameter (vgl. Tab. 4.2-1)
22. Genauigkeit und Schrittweite für die Integration
23. Angabe der Gewichte für die einzelnen Terme der Zielfunktion (vgl. Abschnitt 5.4.2)
24. Anzahl der Kollokationsstellen: 3
25. Lage der Kollokationsstellen:
 $r_1^* = 0,298 \quad r_2^* = 0,64 \quad r_3^* = 0,887$
26. Anzahl der axialen Meßstellen: 55
27. Anzahl der radialen Meßstellen: 3
28. Lage der axialen und radialen Meßstellen: (vgl. Rechnerausdruck)

Lage der Meßstellen

Positionen der Meßstellen in Z-Richtung

1. Meßstelle	Z= .010 (M)	29. Meßstelle	Z= .270 (M)
2. Meßstelle	Z= .020 (M)	30. Meßstelle	Z= .280 (M)
3. Meßstelle	Z= .030 (M)	31. Meßstelle	Z= .285 (M)
4. Meßstelle	Z= .040 (M)	32. Meßstelle	Z= .290 (M)
5. Meßstelle	Z= .050 (M)	33. Meßstelle	Z= .300 (M)
6. Meßstelle	Z= .060 (M)	34. Meßstelle	Z= .310 (M)
7. Meßstelle	Z= .070 (M)	35. Meßstelle	Z= .320 (M)
8. Meßstelle	Z= .080 (M)	36. Meßstelle	Z= .330 (M)
9. Meßstelle	Z= .085 (M)	37. Meßstelle	Z= .340 (M)
10. Meßstelle	Z= .090 (M)	38. Meßstelle	Z= .350 (M)
11. Meßstelle	Z= .100 (M)	39. Meßstelle	Z= .360 (M)
12. Meßstelle	Z= .110 (M)	40. Meßstelle	Z= .370 (M)
13. Meßstelle	Z= .120 (M)	41. Meßstelle	Z= .380 (M)
14. Meßstelle	Z= .130 (M)	42. Meßstelle	Z= .385 (M)
15. Meßstelle	Z= .140 (M)	43. Meßstelle	Z= .390 (M)
16. Meßstelle	Z= .150 (M)	44. Meßstelle	Z= .400 (M)
17. Meßstelle	Z= .160 (M)	45. Meßstelle	Z= .410 (M)
18. Meßstelle	Z= .170 (M)	46. Meßstelle	Z= .420 (M)
19. Meßstelle	Z= .180 (M)	47. Meßstelle	Z= .430 (M)
20. Meßstelle	Z= .185 (M)	48. Meßstelle	Z= .440 (M)
21. Meßstelle	Z= .190 (M)	49. Meßstelle	Z= .450 (M)
22. Meßstelle	Z= .200 (M)	50. Meßstelle	Z= .460 (M)
23. Meßstelle	Z= .210 (M)	51. Meßstelle	Z= .470 (M)
24. Meßstelle	Z= .220 (M)	52. Meßstelle	Z= .480 (M)
25. Meßstelle	Z= .230 (M)	53. Meßstelle	Z= .485 (M)
26. Meßstelle	Z= .240 (M)	54. Meßstelle	Z= .490 (M)
27. Meßstelle	Z= .250 (M)	55. Meßstelle	Z= .500 (M)
28. Meßstelle	Z= .260 (M)		

Positionen der Meßstellen in R-Richtung

1. Meßstelle R= .000 (M)
2. Meßstelle R= .011 (M)
3. Meßstelle R= .016 (M)

29. Angabe der vom Optimierprogramm benötigten Daten:
Anzahl der zu optimierenden Parameter, Anzahl der
Iterationen usw.

5.4.2 Berechnung der Zielfunktion

Der Wert der Zielfunktion wurde für jeden ausgewerteten Versuche einzeln nach folgender Beziehung berechnet:

$$S(k) = \sum_i \sum_j w_j (x_{ji, \text{gem}} - x_{ji, \text{ber}})^2 + \sum_j w_T (T_{\text{gem}} - T_{\text{ber}})^2 \quad 5.4.2-1$$

Dabei bezeichnet der Index k den betreffenden Versuch, der Index i zählt die chemischen Spezies und der Index j zählt die Meßstellen (axiale sowie radiale). Die Gewichtungsfaktoren w_j gelten für die entsprechenden chemischen Spezies und der Gewichtungsfaktor w_T ist der Gewichtungsfaktor für die Temperatur.

Aus Wiederholversuchen wurden zunächst Schätzwerte s_i^2 für die Fehlervarianzen σ_j^2 der einzelnen Komponenten und ein Schätzwert s_T^2 für die Fehlervarianz σ_T^2 der Temperatur bestimmt und als Gewichte

$$w_i = \frac{1}{s_i^2} \quad \text{bzw.} \quad w_T = \frac{1}{s_T^2} \quad 5.4.4-2$$

gesetzt.

Die Schätzwerte für die Fehlervarianz der Meßwerte bestimmt man für eine Gruppe von Wiederholversuchen nach der Beziehung

$$s_i^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n_i} (x_{li} - \bar{x}_i)^2}{n_i - 1} \quad \text{bzw.} \quad s_T^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n_T} (T_l - \bar{T})^2}{n_T - 1} \quad 5.4.2-3$$

mit der Anzahl der Wiederholversuche $n_i = n_T$ und den Mittelwerten

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{l=1}^{n_i} x_{li} \quad \text{und} \quad \bar{T} = \frac{1}{n_T} \sum_{l=1}^{n_T} T_l$$

Für die gemessenen Größen ergaben sich folgende Schätzwerte für die Fehlervarianzen (bestimmt mit den Versuchen 39 und 41)

$$s_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 = 1,1 \cdot 10^{-6}$$

$$s_{\text{CH}_2\text{O}}^2 = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

$$s_{\text{CO}}^2 = 1,05 \cdot 10^{-7}$$

$$s_{\text{T}}^2 = 5,18$$

Im Verlauf der Optimierungsrechnungen wurden die Gewichte jedoch verändert mit dem Ziel, daß sowohl die Massenbilanz als auch die Enthalpiebilanz gleiche Beiträge zur Zielfunktion beisteuerten. Die endgültigen Gewichtungsfaktoren waren

$$w_{\text{CH}_3\text{OH}} = w_{\text{CH}_2\text{O}} = w_{\text{CO}} = 10^7$$

$$w_{\text{T}} = 1,0$$

5.4.3 Statistische Beurteilung der Ergebnisse

Nach Abschluß der Berechnungen zur Parameteroptimierung stellt sich die Frage nach der Genauigkeit und Verlässlichkeit der ermittelten Parameterwerte. Die Beantwortung dieser Frage ist dann besonders wichtig, wenn z.B. den Parametern des im vorliegenden Fall nichtlinearen Reaktormodells eine physikalisch-chemische Bedeutung zugeschrieben wird, um sie später auch für Berechnungen anderer Reaktoren und anderer Reaktionssysteme verwenden zu können. Diese Problemstellung führt auf die Ermittlung von Vertrauensintervallen bzw. Vertrauensbereichen für die Modellparameter.

Vertrauensintervalle gelten individuell für einen Parameter. Sie geben das Intervall an, innerhalb dessen der Parameterwert variieren kann. Eine gleichzeitige Variation der übrigen Parameterwerte wird dabei ausgeschlossen. Will man hingegen die gemeinsame Variation der Parameter berücksichtigen, so führt dies zu der Bestimmung von Vertrauensbereichen für die Modellparameter. Für die Ermittlung der Vertrauensintervalle bzw. der Vertrauensbereiche für die Parameter eines nichtlinearen Modells gibt es keine allgemeine Theorie. Üblicherweise linearisiert man das nichtlineare Modell am Optimum und kann dann die Analysemethoden der linearen Regressionstheorie anwenden. Jedoch sind alle Ergebnisse dann natürlich nur in dem Umfang gültig, wie die linearisierte Form eine gute Approximation des nichtlinearen Modells darstellt [2.19] .

Da die Bestimmung von gemeinsamen Vertrauensbereichen für eine größere Anzahl von Modellparametern einen erheblichen Rechenaufwand erfordert, wurden in dieser Arbeit die sogenannten Tangentialebenenvertrauensintervalle bestimmt. Die jeweiligen Tangentialebenen des Vertrauensbereichsellipsoids im Parameterraum ergeben ein realistisches Bild für die Vertrauensintervalle der Parameter. Sie begrenzen das maximale individuelle symmetrische Intervall innerhalb dessen ein Parameter liegt.

Diese Tangentialebenenvertrauensintervalle sind gegeben durch folgende Beziehung:

$$b_k - \sqrt{p \cdot c_{kk} s_U^2 F_{\gamma}(p, n-p)} \leq \beta_k \leq b_k + \sqrt{p \cdot c_{kk} s_U^2 F_{\gamma}(p, n-p)}$$

5.4.3-1

In der Beziehung 5.4.3-1 steht β_k für den wahren Wert des Parameters, b_k für den berechneten (optimierten) Wert, p ist die Anzahl der Parameter, n die der Versuche bzw. Meßpunkte, s_U^2 ist die Gesamtstandardabweichung und $F_{\gamma}(p, n-p)$ ist für eine gewählte Konfidenzzahl γ der kritische Wert der F-Verteilung mit $(p, n-p)$ -Freiheitsgraden. Die Größe c_{kk} ist das k -te Diagonalelement der

inversen Präzisionsmatrix [2.19]

$$\underline{C} = \left[\underline{J}^T \underline{J} \right]^{-1}$$

Die Jakobimatrix $\underline{J}$ für eine bestimmte Antwort u des untersuchten Systems (z.B. Temperatur, Druck, eine Konzentration) enthält folgende Elemente

$$\underline{J}_u = \frac{1}{s_{uu}} \begin{bmatrix} \frac{\partial \eta_{u1}}{\partial \beta_1} & \dots & \frac{\partial \eta_{u1}}{\partial \beta_k} & \dots & \frac{\partial \eta_{u1}}{\partial \beta_p} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \eta_{ui}}{\partial \beta_1} & \dots & \frac{\partial \eta_{ui}}{\partial \beta_k} & \dots & \frac{\partial \eta_{ui}}{\partial \beta_p} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \eta_{un}}{\partial \beta_1} & \dots & \frac{\partial \eta_{un}}{\partial \beta_k} & \dots & \frac{\partial \eta_{un}}{\partial \beta_p} \end{bmatrix}$$

η_{ui} bezeichnet den wahren Wert (bzw. den mit den optimalen Parameterwerten und den Modellgleichungen berechneten Wert) der u -ten Antwort im i -ten Versuch bzw. bei der i -ten Messung und s_{uu}^2 ist die Standardabweichung der u -ten Antwort.

Die Jakobimatrizen müssen für alle r Antworten ($u=1\dots r$) des Systems bestimmt werden. Die Matrix $\underline{J}^T \underline{J}$ berechnet sich dann wie folgt:

$$\underline{J}^T \underline{J} = \underline{J}_1^T \underline{J}_1 + \dots + \underline{J}_u^T \underline{J}_u + \dots + \underline{J}_r^T \underline{J}_r$$

Durch Invertierung der Matrix $\underline{J}^T \underline{J}$ erhält man dann die in der Beziehung 5.4.3-1 benötigten Diagonalelemente c_{kk} .

Die in den Jakobimatrizen auftretenden partiellen Ableitungen wurden näherungsweise bestimmt durch

$$\frac{\partial \eta_{ui}}{\partial \beta_k} \approx \frac{\Delta \eta_{ui}}{\Delta b_k}$$

6. Ergebnisse der Berechnungen

6.1 Übereinstimmung von Experiment und Berechnung

Ziel der Optimierungsrechnungen war, die kinetischen Parameter - Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien - der Haupt- und Nebenreaktion zu bestimmen. Zur Optimierung wurde der Versuch 36 herangezogen. Hierfür sprachen die folgenden Gründe:

- a) Die Betriebsbedingungen hinsichtlich der Methanoleingangskonzentration in den Reaktor und der Querschnittsbelastung des Reaktors entsprachen der überwiegenden Anzahl der durchgeführten Versuche.
- b) Die Eingangstemperatur der Reaktanden in den Reaktor lag inmitten der Variationsbreite dieser Temperatur für die Versuchsserie.
- c) Der axiale Verlauf der Methanol- und Formaldehydkonzentration war aufgrund von Messungen bekannt.

Zunächst bestand die Aufgabe darin, geeignete Startwerte für die zur Optimierung freigegebenen Parameter k_{O1} , k_{O2} , E_1 und E_2 zu finden. Hierbei zeigte sich, daß kein Satz von Parameterwerten gefunden werden konnte, für den eine Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten auch nur annähernd gegeben war. Die Abbildung 6.1-1 verdeutlicht diesen Sachverhalt anhand von vier Beispielen. Die Parameterstudie ließ vermuten, daß zuwenig Wärme aus dem Reaktor abgeführt wurde, die Reaktionen deswegen auf kürzester Distanz in axialer Richtung vollständig abliefen und somit die gemessenen Temperatur- und Konzentrationsprofile nicht wiedergegeben werden konnten. Bestätigt wurde diese Vermutung nachdem durch Vorgabe der gemessenen Temperaturen für den axialen Temperaturverlauf und Lösung der Massenbilanzen die gemessenen

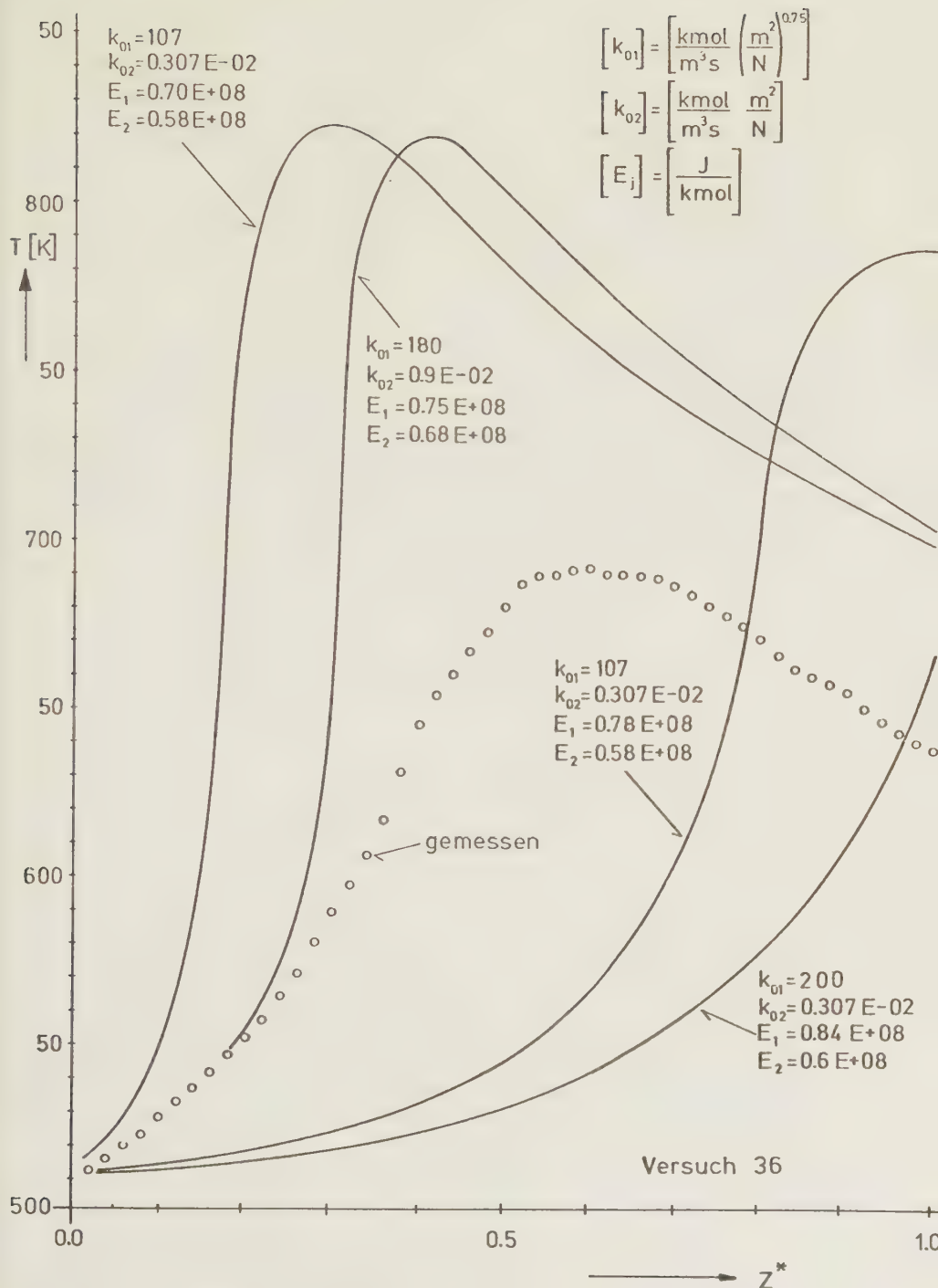


Abb.6.1-1: Parameterstudie zum Auffinden von Startwerten für die zu optimierenden Parameter

axialen Konzentrationsverläufe vorhergesagt werden konnten. Die für Schütttschichten in Abwesenheit einer chemischen Reaktion geltenden Korrelationsbeziehungen von Zehner und Henneke [2.12] zur Bestimmung der Wärmetransportparameter $\lambda_{r,eff}$ und α_w konnten damit im vorliegenden Fall nicht mehr verwendet werden.

Da sowohl Korrelationsbeziehungen als auch Meßdaten für die effektiven Wärmetransportparameter in Schütttschichten bei gleichzeitiger chemischer Reaktion zur Zeit noch nicht vorliegen, mußten auch die Wärmetransportparameter zur Optimierung freigegeben werden. Erst danach gelang im Verlauf der Optimierung eine immer bessere Anpassung der berechneten an die gemessenen Werte. Die Parameter nahmen für den Versuch 36 am Optimum folgende Werte an:

$$k_{O1} = 0,1304 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\text{s}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{N}} \right)^{0,75} \right]$$

$$k_{O2} = 0,4317 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\text{s}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{N}} \right) \right]$$

$$E_1 = 0,4258 \cdot 10^8 \text{ [J/kmol]}$$

$$E_2 = 0,6228 \cdot 10^8 \text{ [J/kmol]}$$

$$\lambda_{r,eff} = 0,3693 \cdot 10^{-2} \text{ [KJ/msK]}^{1)}$$

$$\alpha_w = 0,7921 \cdot 10^{-1} \text{ [KJ/m}^2\text{sK]}^{1)}$$

Für eine Konfidenzzahl $\gamma = 95 \%$ ergaben sich die Tangential-ebenenvertrauensintervalle dieser Parameter zu:

-
- 1) Bei Verwendung der Korrelationsbeziehungen [2.12] haben die Wärmetransportparameter folgende Werte (bei maximaler axialer Temperatur):

$$\lambda_{r,eff} = 0,7387 \cdot 10^{-3} \text{ [KJ/msK]}$$

$$\alpha_w = 0,1191 \text{ [KJ/m}^2\text{sK]}$$

Parameter	untere Grenze	optimierter Wert	obere Grenze
k_{01}	0,0935	0,1304	0,167
k_{02}	$0,3245 \cdot 10^{-2}$	$0,4317 \cdot 10^{-2}$	$0,539 \cdot 10^{-2}$
E_1	$0,4143 \cdot 10^8$	$0,4258 \cdot 10^8$	$0,4373 \cdot 10^8$
E_2	$0,6013 \cdot 10^8$	$0,6228 \cdot 10^8$	$0,6442 \cdot 10^8$
$\lambda_{r,eff}$	$0,3315 \cdot 10^{-2}$	$0,3693 \cdot 10^{-2}$	$0,4071 \cdot 10^{-2}$
α_w	$0,6765 \cdot 10^{-1}$	$0,7921 \cdot 10^{-1}$	$0,9077 \cdot 10^{-1}$

Der Wert der Zielfunktion betrug am Optimum

$$S = 2695$$

Der Anteil, den die Temperatur zum Wert der Zielfunktion beitrug, war

$$S_T = 1553$$

Berechnet man damit eine mittlere Temperaturdifferenz zwischen gemessenen und berechneten Werten, so beträgt sie für den Versuch 36

$$\Delta T_{\text{mittel}} = \sqrt{\frac{S_T}{n}} = \sqrt{\frac{1553}{50}} = 5,6 \text{ K}$$

Abbildung 6.1-2 zeigt die mit den optimalen Parameterwerten für Versuch 36 berechneten axialen Temperatur- und Konzentrationsverläufe. Zum Vergleich und zur Beurteilung der Anpassung sind die gemessenen axialen Größen eingezeichnet. Berechnete radiale Profile für die Temperatur und die Konzentrationen an der axialen Stelle $z^* = 0,4$ sind in der Abbildung 6.1-3 dargestellt.

Versuch 36

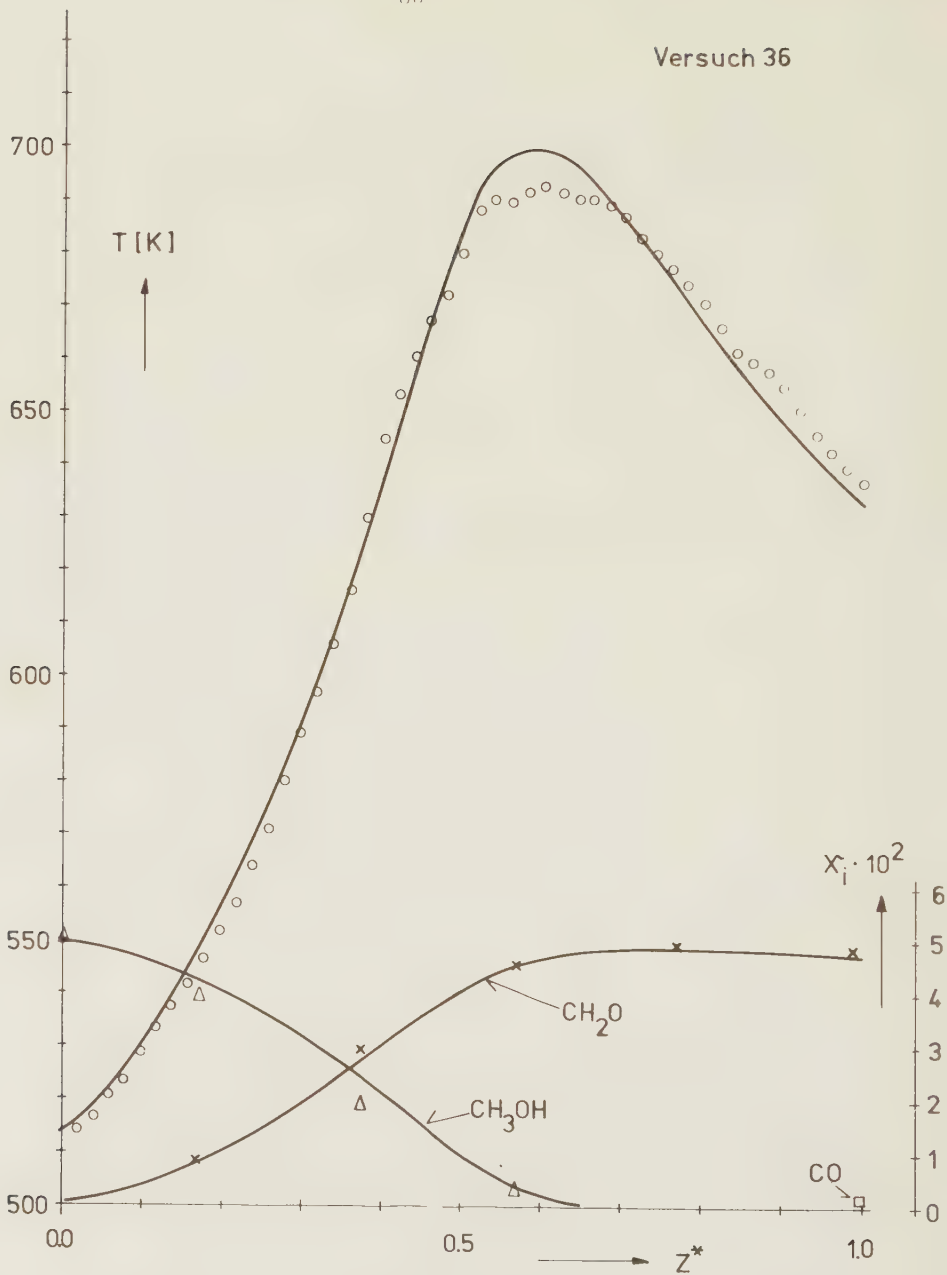


Abb. 6.1-2: Berechnete und gemessene axiale Temperatur- bzw. Konzentrationsverläufe (durchgezogene Linie: berechnet)

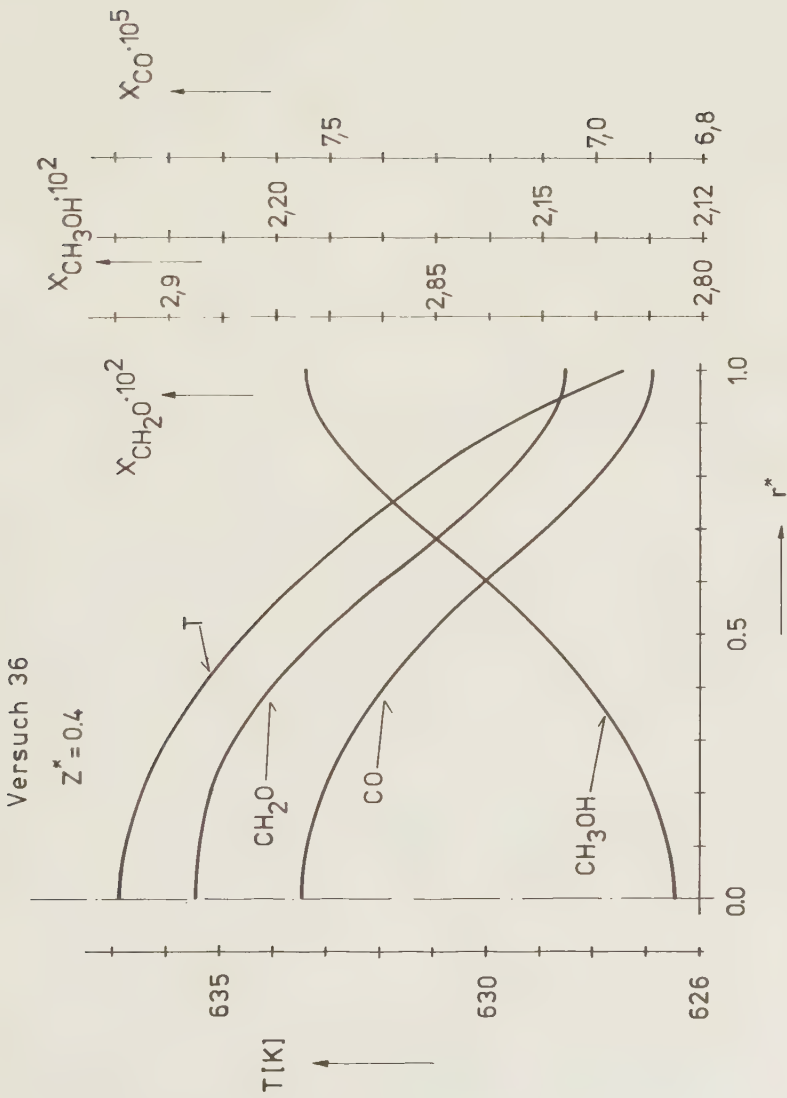


Abb. 6.1-3: Berechnete radiale Temperatur- bzw. Konzentrationsverläufe

Wählt man die mittlere Temperaturdifferenz zwischen den gemessenen und berechneten Temperaturen als Beurteilungskriterium für die Güte der Anpassung - dies erscheint berechtigt, da bei allen Versuchen die axialen Temperaturverläufe gemessen worden waren im Gegensatz zu 6 Versuchen bei denen auch die Konzentrationsprofile von Methanol und Formaldehyd bekannt sind - so konnten mit den optimalen Werten der Parameter aus Versuch 36 weitere 19 Versuche direkt vorhergesagt werden. Dabei wurde ein Versuch als "gut" vorhergesagt berechnet, wenn der Wert der Zielfunktion

$$S < 10\,000$$

war. Dies entsprach einem $\Delta T_{\text{mittel}} \leq 14,0\text{ K}$.

Um dies zu veranschaulichen ist in Abbildung 6.1-4 ein Versuch mit einem sehr kleinen Wert der Zielfunktion dargestellt und in Abbildung 6.1-5 der Versuch mit dem höchsten Wert der Zielfunktion.

Bei Verwendung der optimalen Parameterwerte aus Versuch 36 gelang es nicht für alle Versuche, bei denen die Eingangstemperatur T_0 der Reaktanden in den Reaktor kleiner als 513,15 K war, die Bedingung $S < 10\,000$ zu erfüllen. Daher wurde der Versuch 38 unter Verwendung der optimalen Parameterwerte des Versuchs 36 als Startwerte einer weiteren Optimierungsrechnung unterworfen. Es ergaben sich die folgenden Parameterwerte:

$$k_{01} = 0,1268 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \left(\frac{\text{m}}{\text{N}} \right)^{0,75} \right]$$

$$k_{02} = 0,4305 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \left(\frac{\text{m}}{\text{N}} \right)^2 \right]$$

$$E_1 = 0,4316 \cdot 10^8 \text{ [J/kmol]}$$

$$E_2 = 0,6221 \cdot 10^8 \text{ [J/kmol]}$$

$$\lambda_{r,\text{eff}} = 0,3704 \cdot 10^{-2} \text{ [KJ/msK]}$$

$$\alpha_w = 0,7952 \cdot 10^{-1} \text{ [KJ/m}^2 \text{sK]}$$

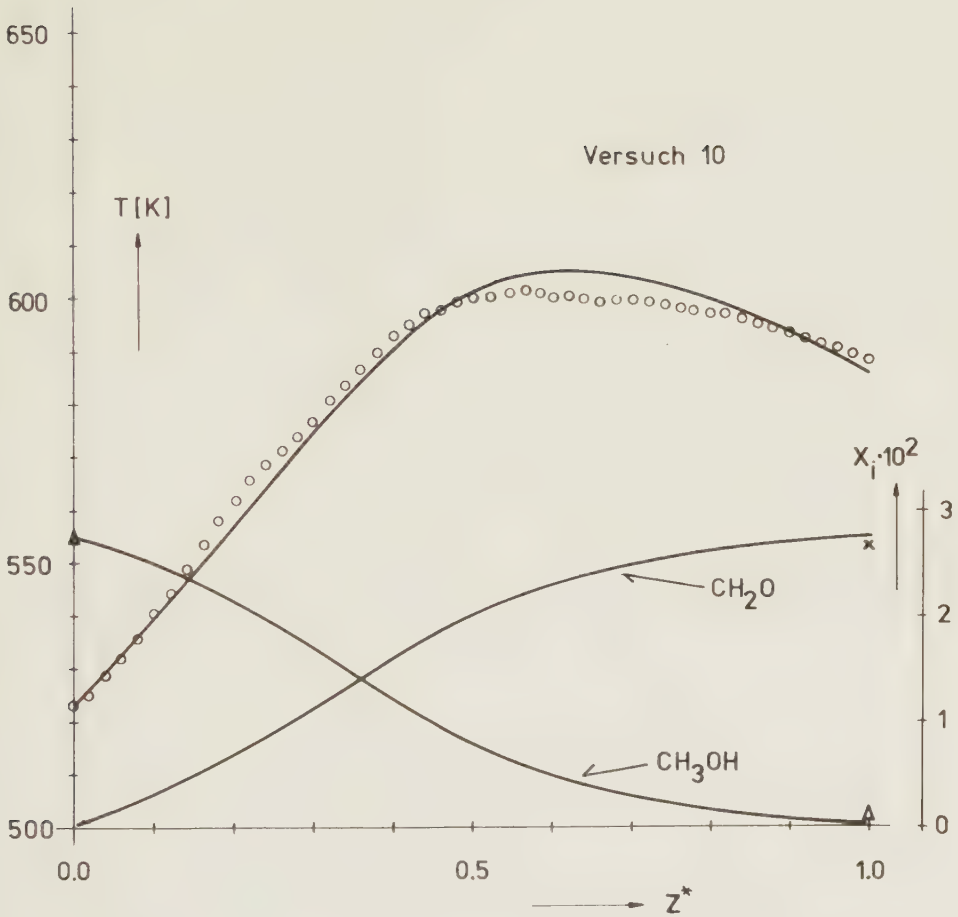


Abb. 6.1-4: Berechnete und gemessene axiale Temperaturverläufe
bzw. Konzentrationen
(durchgezogene Linien: berechnet)

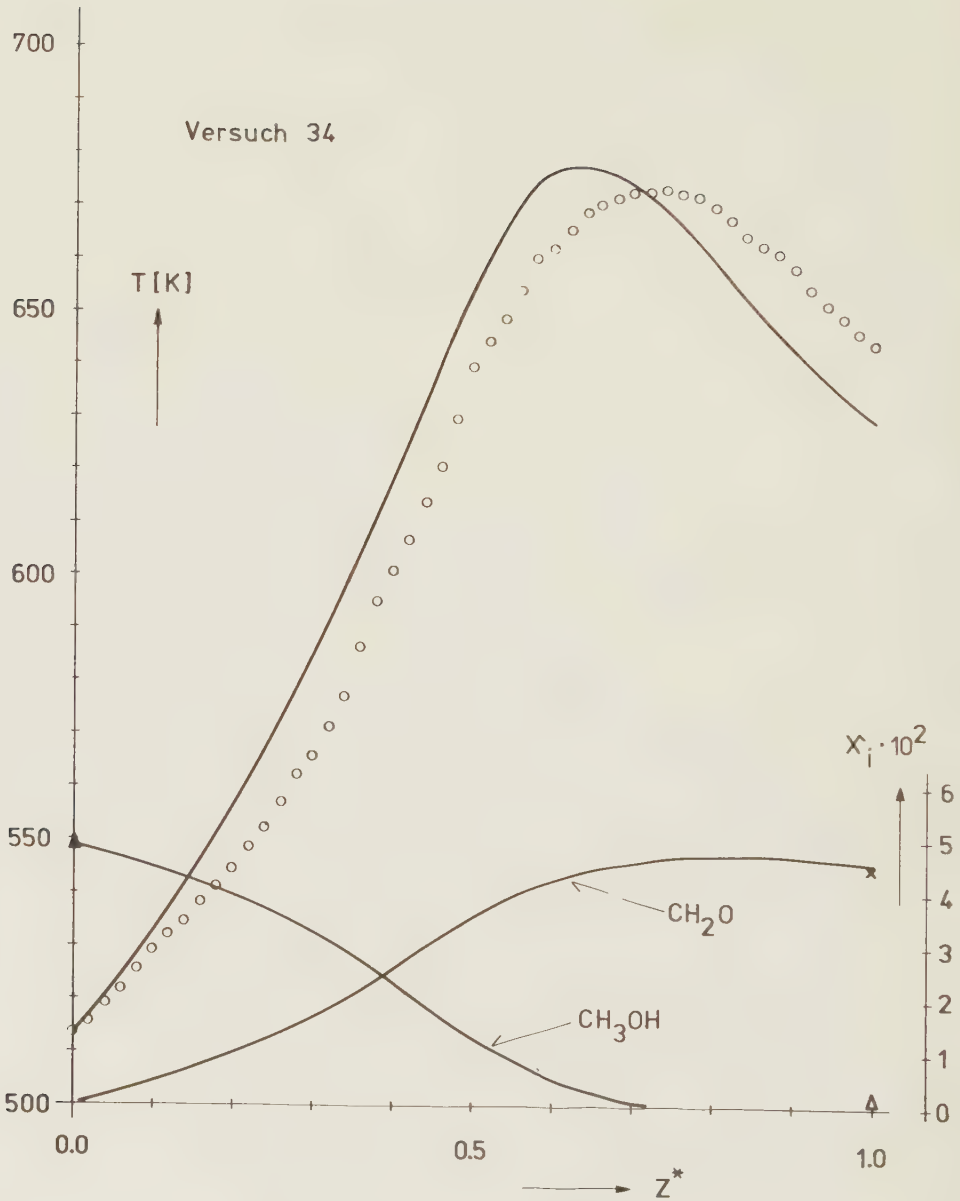


Abb. 6.1-5: Berechnete und gemessene axiale Temperaturverläufe bzw. Konzentrationen (durchgezogene Linien: berechnet)

mit den Tangentialebenenvertrauensintervallen ($\gamma = 95\%$)

Parameter	untere Grenze	optimierter Wert	obere Grenze
k_{o1}	0,0658	0,1268	0,1877
k_{o2}	$0,2546 \cdot 10^{-2}$	$0,4305 \cdot 10^{-2}$	$0,6063 \cdot 10^{-2}$
E_1	$0,4127 \cdot 10^8$	$0,4316 \cdot 10^8$	$0,4504 \cdot 10^8$
E_2	$0,5968 \cdot 10^8$	$0,6221 \cdot 10^8$	$0,6472 \cdot 10^8$
$\lambda_{r,eff}$	$0,3487 \cdot 10^{-2}$	$0,3704 \cdot 10^{-2}$	$0,3919 \cdot 10^{-2}$
α_w	$0,72 \cdot 10^{-1}$	$0,7952 \cdot 10^{-1}$	$0,87 \cdot 10^{-1}$

Wie man sieht, bedurfte es nur einer geringfügigen Änderung der Parameterwerte (ca. 1 %), um auch diese Versuche unter Beibehaltung der oben angegebenen Bedingung vorhersagen zu können. Die Abbildung 6.1-6 gibt die Ergebnisse für den Versuch 38 wieder.

Mit beiden Sätzen von optimalen Parameterwerten konnten die Versuche, bei denen der Reaktor nur mit der halben Querschnittsbelastung beaufschlagt wurde, nicht vorhergesagt werden. Dies ist erklärlich, da aufgrund der geringeren Querschnittsbelastung insbesondere die Wärmetransportparameter wegen ihrer Abhängigkeit von den Strömungsverhältnissen im Reaktor andere, d.h. kleinere Werte annehmen mußten. Daher wurden die entsprechenden Versuche einer weiteren Optimierung unterzogen. Für den Versuch 28 wurden dabei die folgenden Parameterwerte erhalten:

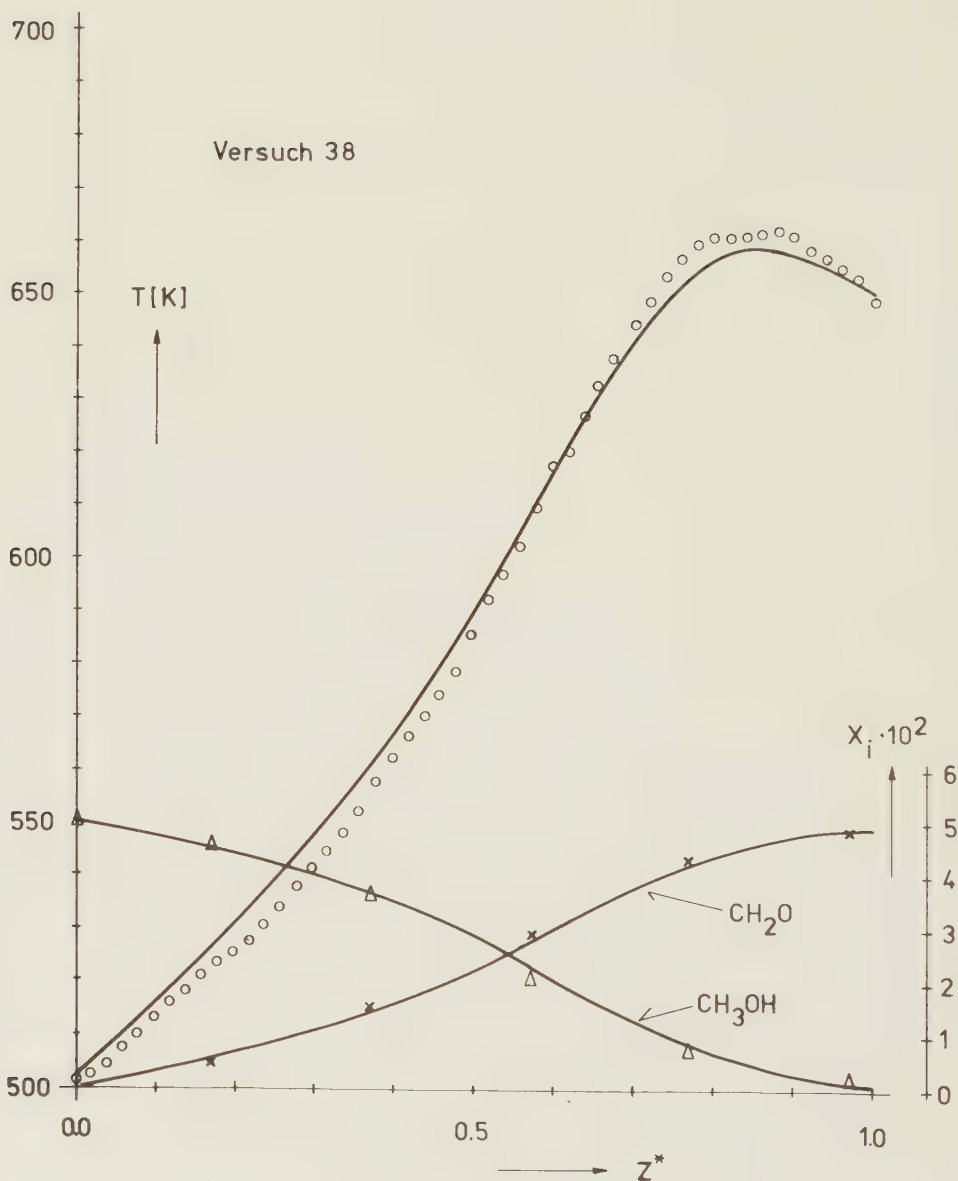


Abb. 6.1-6: Berechnete und gemessene axiale Temperatur- bzw. Konzentrationsverläufe (durchgezogene Linien: berechnet)

$$k_{o1} = 0,1209 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{N}} \right)^{0,75} \right]$$

$$k_{o2} = 0,4306 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{N}} \right) \right]$$

$$E_1 = 0,4469 \cdot 10^8 \left[\text{J/kmol} \right]$$

$$E_2 = 0,6203 \cdot 10^8 \left[\text{J/kmol} \right]$$

$$\lambda_{r, \text{eff}} = 0,3469 \cdot 10^{-2} \left[\text{KJ/msK} \right]$$

$$\alpha_w = 0,5228 \cdot 10^{-1} \left[\text{KJ/m}^2 \text{sK} \right]$$

Die Tangentialebenenvertrauensintervalle für $\gamma = 95 \%$ ergaben sich in diesem Fall zu

Parameter	untere Grenze	optimierter Wert	obere Grenze
k_{o1}	$0,7773 \cdot 10^{-2}$	0,1209	0,2339
k_{o2}	$0,7624 \cdot 10^{-4}$	$0,4306 \cdot 10^{-2}$	$0,8536 \cdot 10^{-2}$
E_1	$0,4002 \cdot 10^8$	$0,4469 \cdot 10^8$	$0,4938 \cdot 10^8$
E_2	$0,5667 \cdot 10^8$	$0,6203 \cdot 10^8$	$0,6738 \cdot 10^8$
$\lambda_{r, \text{eff}}$	$0,2195 \cdot 10^{-2}$	$0,3469 \cdot 10^{-2}$	$0,4744 \cdot 10^{-2}$
α_w	$0,3839 \cdot 10^{-1}$	$0,5228 \cdot 10^{-1}$	$0,6617 \cdot 10^{-1}$

Man erkennt, daß die Werte der kinetischen Parameter fast beibehalten wurden, wohingegen sich die Werte der Wärmetransportparameter - hier insbesondere α_w - stark änderten und wie erwartet wurde geringere Werte annahmen.

Von den insgesamt 41 Versuchen konnte ein Versuch - der Versuch 8 - nicht mit den zur Verfügung stehenden Parameterwerten wiedergegeben werden. Die Parameterwerte dieses Versuches lagen außerhalb der oben angegebenen Vertrauensintervalle. Es konnte zwar erreicht werden, daß die mittlere Temperaturdifferenz zwischen gemessenen und berechneten Temperaturen kleiner war als 14 Grad, der Wert der Zielfunktion war jedoch weitaus größer als die vorgegebene Schranke, da durch Lösung der Massenbilanzgleichungen die gemessenen Konzentrationen für Methanol, Formaldehyd und Kohlenmonoxyd am Reaktorausgang nicht wiedergegeben werden konnten. Beurteilt man diesen Versuch nach den Meßergebnissen, so ist er einer derjenigen Versuche mit der größten Ungenauigkeit in der Methanolbilanz (vgl. Tab. 4.2-1). Hier lag also möglicherweise ein Meßfehler vor.

In der Tabelle 6.1-1 sind für sämtliche Versuche noch einmal die wichtigsten Betriebsbedingungen, der Wert der Zielfunktion, die mittlere Temperaturdifferenz zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen sowie die Werte der optimierten Parameter zusammengestellt. Die Tabelle 6.1-1 zeigt, daß einige wenige Versuche weiter optimiert werden mußten, um die vorgegebene Bedingung $S < 10\ 000$ zu erfüllen. Man ersieht jedoch, daß sich die Werte der kinetischen Parameter für die Versuche insgesamt und die Werte der Wärmetransportparameter jeweils für die Versuche mit gleicher Querschnittsbelastung nur sehr geringfügig unterscheiden.

Es ist nicht sinnvoll, jeden Versuch für sich zu optimieren, um damit eine möglichst gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Werten zu erhalten. Vielmehr ist die Frage zu klären, inwieweit mit den optimalen Parameterwerten eines Versuches andere vorausgesagt oder beschrieben werden können. Kann diese Fragestellung positiv beantwortet werden, so ist es möglich, anhand einiger weniger Versuche mit entsprechend gewählten Betriebsbedingungen das Reaktorverhalten sicher zu beschreiben. Beurteilt man die hier dargestellten Ergebnisse nach diesem Gesichtspunkt, so kann die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Größen als sehr gut bezeichnet werden.

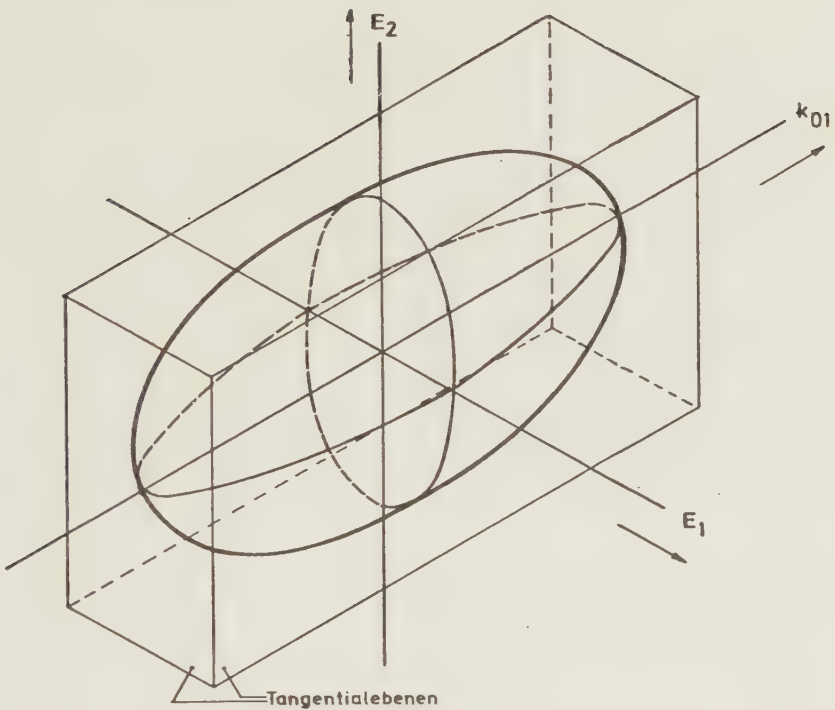


Abb. 6.1-7 Darstellung der für Versuch 36 berechneten Vertrauensintervalle am Beispiel der Parameter E_1 , E_2 und k_{01} .

In Abb. 6.1-7 sind die berechneten Tangentialebenenvertrauensintervalle und die mögliche Form des gemeinsamen Vertrauensbereichsellipsoiden für die optimalen Werte aus Versuch 36 für die Parameter E_1 , E_2 und k_{01} als Beispiel dargestellt. Ausgehend von den optimalen Werten (sie liegen im Achsenkreuz) begrenzen die Tangentialebenen die maximal möglichen individuellen Vertrauensintervalle. Man erkennt, daß das Volumen des gemeinsamen Vertrauensbereichsellipsoiden geringer ist, als daß von den Tangentialebenen eingeschlossene Volumen.

vers. Nr.	$T_{K=O}$ K	$x_{CH_3OH,O}$	C_2 kg/m ³ h	S	ΔT_{mittel} K	k_{ol} $\frac{kmol}{m^2 \cdot s}$	k_{O_2} $\frac{kmol}{m^2 \cdot s}$	$E_1 \cdot 10^{-8}$ J/kmol	$E_2 \cdot 10^{-8}$ J/kmol	$\lambda_{r,eff} \cdot 10^2$ KJ/msK	$\alpha_w \cdot 10^1$ KJ/m ² sK
1	513,15	0,0520	5313,86	4765	9,7	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
2	512,15	0,0538	5119,66	5100	10,1	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
3	523,15	0,0532	5165,50	4524	9,5	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
4	522,15	0,0524	5251,98	4629	9,6	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
5	523,15	0,0530	5169,04	4170	9,1	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
6	533,15	0,0525	5247,62	5471	10,4	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
7	533,15	0,0528	5152,97	4315	9,3	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
8	503,15	0,0505	5029,62	16835	12,2	$0,732 \cdot 10^{-3}$	0,7796	0,2229	0,4182	0,1117	2,0272
9	533,15	0,0292	5117,87	1800	5,9	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
10	523,15	0,0284	5186,63	1309	5,0	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
11	493,15	0,0522	5178,14	1322	5,1	0,1201	0,4295	0,4435	0,6152	0,3728	0,7944
12	503,15	0,0523	5174,29	4634	9,3	0,1268	0,4305	0,4316	0,6221	0,3704	0,7952
13	498,15	0,0518	5251,13	9523	12,9	0,1268	0,4305	0,4316	0,6221	0,3704	0,7952
14	513,15	0,0280	5215,81	2487	6,7	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
15	522,15	0,0275	5301,62	5146	10,1	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
16	517,15	0,0284	5194,40	3477	8,3	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
17	493,15	0,0508	2573,77	4197	9,1	0,1779	0,4684	0,4282	0,5884	0,3724	0,5549
18	493,15	0,0285	5593,35	1509	4,9	0,1268	0,4305	0,4316	0,6221	0,3704	0,7952
19	503,15	0,0511	5265,27	1602	5,5	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
20	523,15	0,0514	5265,95	9816	14,0	0,1278	0,4309	0,4276	0,6231	0,3708	0,7976
21	498,15	0,0501	5271,37	4936	9,5	0,1241	0,4299	0,4351	0,6233	0,3704	0,7974
22	508,15	0,0510	5280,26	6765	11,5	0,1268	0,4305	0,4316	0,6221	0,3704	0,7952

Tabelle 6.1-1: Ergebnisse der Optimierungsrechnungen

Vers. Nr.	$T_K = T_O$ K	x_{CH_3OH}	G $kg/m^2 \cdot h$	S	T_{mittel} K	k_{ol2} $\frac{kmol}{m^3 s} \left(\frac{m^2}{N} \right)$	$k_{O_2} \cdot 10^2$ $\frac{kmol}{m^3 s} \left(\frac{m^2}{N} \right)$	$E_1 \cdot 10^{-8}$ J/kmol	$E_2 \cdot 10^{-8}$ J/kmol	$\lambda_{r, eff} \cdot 10^2$ KJ/msK	$\alpha_w \cdot 10^1$ KJ/m ² sK
23	520,15	0,0512	5225,67	8128	12,7	0,1302	0,4311	0,4249	0,6239	0,3708	0,7998
24	496,15	0,0512	5112,34	5351	10,1	0,1268	0,4305	0,4316	0,6221	0,3704	0,7952
25	508,15	0,0514	5227,18	5972	10,8	0,1268	0,4305	0,4316	0,6221	0,3704	0,7952
26	518,15	0,0509	5198,34	9425	13,7	0,1292	0,4303	0,4284	0,6218	0,3708	0,8011
27	453,15	0,0469	5349,36	9358	12,5	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
28	493,15	0,0508	2473,84	895	3,9	0,1209	0,4306	0,4469	0,6203	0,3469	0,5228
29	503,15	0,0506	2645,08	2739	7,4	0,1285	0,4324	0,4333	0,6217	0,3454	0,5264
30	513,15	0,0501	1638,32	2943	7,6	0,1285	0,4324	0,4333	0,6217	0,3454	0,5264
31	523,15	0,0533	2611,14	3307	8,1	0,1285	0,4324	0,4333	0,6217	0,3454	0,5264
32	533,15	0,0516	2630,98	3356	8,2	0,1285	0,4324	0,4333	0,6217	0,3454	0,5264
33	543,15	0,0506	2643,73	4568	9,5	0,1285	0,4324	0,4333	0,6217	0,3454	0,5264
34	553,15	0,0491	5327,55	9841	14,0	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
35	513,15	0,0482	5348,82	8675	13,1	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
36	513,15	0,0505	5246,55	2695	5,6	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
37	523,15	0,0506	5250,53	3286	6,4	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
38	503,15	0,0513	5127,48	1500	4,9	0,1268	0,4305	0,4316	0,6221	0,3704	0,7952
39	533,15	0,0515	5114,86	3334	7,2	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921
40	493,15	0,0508	5200,75	8064	12,2	0,1268	0,4305	0,4316	0,6221	0,3704	0,7952
41	533,15	0,0507	5179,10	5980	10,3	0,1304	0,4317	0,4258	0,6228	0,3693	0,7921

Fortsetzung Tabelle 6.1-1

6.2 Diskussion der Ergebnisse

Die zur Untersuchung der katalytischen Gasphasenoxydation von Methanol zu Formaldehyd nach dem Luftüberschußverfahren durchgeführten Versuche lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die Versuche der einen Gruppe wurden mit einer Querschnittsbelastung von etwa $5200 \text{ kg/m}^2\text{h}$ durchgeführt, die zur anderen Gruppe gehörenden Versuche mit einer Querschnittsbelastung von ca. $2600 \text{ kg/m}^2\text{h}$. Für die Versuche beider Gruppen wurde dann in gleicher Weise die Eingangstemperatur und die Eingangskonzentrationen der Reaktanden in den Reaktor variiert. Durch die Optimierung - d.h. Anpassung von berechneten Werten an die gemessenen Werte - eines einzigen Versuchs aus einer Versuchsgruppe (Versuch 36 und Versuch 32) wurden optimale Werte für die kinetischen Parameter und für die Wärmetransportparameter erhalten, mit denen es gelang - abgesehen von Versuch 8 - die Meßergebnisse aller anderen Versuche durch Vorausberechnung wiederzugeben. Wie die in Abschnitt 6.1 dargestellten Ergebnisse der Optimierungsrechnungen zeigen, mußten nur einige wenige Versuche einer weiteren Optimierung unterzogen werden, um darüber hinaus auch die vorgegebenen Bedingungen $S < 10\ 000$ und $\Delta T_{\text{mittel}} \leq 14 \text{ K}$ zu erfüllen. Wesentlich ist dabei jedoch, daß die dann erhaltenen Parameterwerte sich nur geringfügig gegenüber den zuvor bestimmten veränderten und alle Werte innerhalb der für die Parameter angegebenen Vertrauensintervalle lagen. Bezogen auf den kleinsten Wert betrug die maximale Abweichung für den Stoßfaktor der ersten Reaktion 8 %, für den Stoßfaktor der zweiten Reaktion 9 %, für die Aktivierungsenergie der ersten Reaktion 5 % und für die der zweiten Reaktion 6 %. Die prozentualen Änderungen der Wärmetransportparameter waren bei der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit 1,5 % und bei dem Wandwärmeübergangskoeffizienten 6 %.

Gegenüber den Arbeiten die sich mit der Bestimmung kinetischer Parameterwerte derselben Reaktionen beschäftigen [3.3, 3.7], bedeutet dies eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich der Verwendbarkeit der ermittelten kinetischen Parameter für unterschiedliche Betriebsbedingungen, sowie eine sehr viel größere Sicherheit in der Vorhersage des Reaktorverhaltens. In den vorgenannten Arbeiten mußten in der Regel alle Versuche für sich optimiert werden, um eine gleich gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten wie in Abschnitt 6.1 angegeben zu erzielen. Die maximale Abweichung zwischen den für die einzelnen Versuche optimalen Werten der kinetischen Parameter betrug dabei bis zu 59 % (im Fall des Stoßfaktors für die Hauptreaktion). Die mit der vorliegenden Untersuchung erreichten Verbesserungen hinsichtlich der Konstanz der kinetischen Parameterwerte und deren Übertragbarkeit sowie Verwendung bei anderen Betriebszuständen des Reaktors wurde ermöglicht durch

- a) die Anwendung eines zweidimensionalen Reaktormodells gegenüber dem eindimensionalen Reaktormodell früherer Arbeiten
- b) die höhere Informationsdichte über das Geschehen im Reaktor aufgrund der Messung der axialen Konzentrationsverläufe von Methanol und Formaldehyd. In den vorherigen Arbeiten waren lediglich die jeweiligen Konzentrationen am Eingang und Ausgang des Reaktors durch Messung bekannt.

Ein weiterer wesentlicher Punkt dieser Arbeit ist die Tatsache, daß zur Bestimmung der Werte der Wärmetransportparameter weder die Korrelationsbeziehungen nach [2.12] noch die Bestimmungsgleichungen nach [6.1] eingesetzt werden konnten. In beiden Arbeiten wird die Ermittlung der effektiven Wärmetransportparameter für durchströmte Schüttungen behandelt, ohne daß gleichzeitig eine exotherme chemische Reaktion abläuft.

In beiden Arbeiten tritt in der Wärmebilanzgleichung der stark nichtlineare Reaktionsterm, der in der vorliegenden Arbeit in der Wärmebilanzgleichung berücksichtigt werden mußte, nicht auf. Damit sind die zugrundegelegten Modellgleichungen nicht identisch. Aus der Statistik ist bekannt, daß die Werte, die die Modellparameter annehmen, modellspezifisch sind. Eine Übertragbarkeit der aufgrund eines Modells ermittelten Parameterwerte auf ein anderes sich davon unterscheidendes Modell ist folglich nicht zulässig, außer wenn die Modellgleichungen orthogonal zueinander sind. Dies trifft in dem hier behandelten Fall nicht zu. Als Bestätigung hierfür sei erwähnt, daß auch die mit dem zweidimensionalen Reaktormodell ermittelten Werte der kinetischen Parameter völlig verschieden sind von denen, die mit dem eindimensionalen Reaktormodell bestimmt wurden. Die Untersuchungen der Wärmetransportphänomene in durchströmten Schüttungen erfolgte in der Regel unter Verwendung einer zentral angeordneten Wärmequelle und der Ermittlung des sich dadurch ausbildenden Temperaturfeldes. Wird dagegen wie im vorliegenden Fall eine stark exotherme Reaktion durch das Schüttgut katalysiert, so hat man es mit einer Verteilung von Wärmequellen und Wärmesenken sowohl in radialer als auch in axialer Richtung des Reaktors zu tun. In Übereinstimmung mit den Korrelationsbeziehungen wurde auch bei den Optimierungsrechnungen bestätigt, daß mit kleineren Strömungsgeschwindigkeiten des Fluids die Werte der Wärmetransportparameter wegen des dann verschlechterten Wärmeübergangs geringer werden.

In Arbeiten, die sich mit der Vinylacetatsynthese [6.2] bzw. mit der Vinylchloridsynthese [6.3, 6.4] befaßten, konnten die oben erwähnten Korrelationsbeziehungen für die Wärmetransportparameter dagegen noch benutzt werden. Zu bemerken ist jedoch, daß bei diesen Reaktionssystemen nur etwa die Hälfte der Reaktionswärme freigesetzt wurde, wie bei dem hier untersuchten Reaktionssystem. Damit scheint eine Beschreibung der Wärmetransportvorgänge bei

schwach oder nur mäßig exothermen Reaktionen mit den hier verworfenen Beziehungen noch möglich, weil dem Reaktions-term in der Wärmebilanzgleichung noch nicht die Bedeutung wie bei stark exothermen Reaktionssystemen zukommt.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit wird vermutet, daß bei in Schüttschichten ablaufenden exothermen chemischen Reaktionen die Wärmetransportvorgänge und damit die Werte der Wärmetransportparameter auch von der freiwerdenden Reaktionswärme beeinflußt werden. Wie dieser Befund in den bisher bekannten Beziehungen zusätzlich berücksichtigt werden kann, kann allerdings mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung noch nicht in allgemeiner Form angegeben werden, sondern bedarf weiterer Arbeiten auf diesem Gebiet [6.5].

Abschließend sei noch einmal daraufhingewiesen, daß Modellparameter bzw. Werte von Modellparametern nur in Verbindung mit dem mathematischen Modell verwendet werden dürfen, mit dem sie ursprünglich auch bestimmt oder definiert worden sind. Eine Beurteilung der Güte der Parameterwerte hinsichtlich der Verwendbarkeit und Übertragbarkeit kann also nur im direkten Zusammenhang mit der zugrundgelegten Modellgleichung erfolgen.

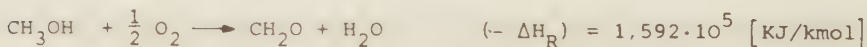
7. Zusammenfassung

Die Modellierung von Schütttschichtreaktoren für Reaktionen mit hoher Wärmetönung wurde am Beispiel der Formaldehydsynthese gezeigt. Produktionsverfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch Oxydation von Methanol gehören zu den wichtigsten Verfahren der chemischen Industrie. Der Ausgangsstoff Methanol ist neben Äthylen und Polyvinylchlorid eines der mengenmäßig bedeutendsten Produkte der organischen Chemie. Etwa 50 % des erzeugten Methanols werden zu Formaldehyd verarbeitet. Etwa 80 % der Formaldehydmenge werden nach zwei unterschiedlichen Produktionsverfahren hergestellt. Das erste oder klassische Verfahren macht Gebrauch von Metallkatalysatoren wie Platin, Silber und Kupfer bei einem Unterschuß von Luft, das zweite benutzt einen oxidischen Katalysator bei einem Überschuß von Luft.

Ziel der angestellten Untersuchungen war für das Luftüberschußverfahren - es wurde ein Eisen-Molybdän-Titan-Oxyd Katalysator der Firma Degussa eingesetzt - die Beantwortung der Frage, mit welcher Genauigkeit ein technischer Reaktor aufgrund von Laboraten vorausberechnet werden kann.

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß zur Beschreibung der chemischen Umsetzungen in dem verwendeten Schütttschichtreaktor zwei Reaktionsgleichungen ausreichend sind:

Für die Hauptreaktion



und für die Neben- bzw. Folgereaktion



Wie die Werte für die Reaktionsenthalpien zeigen, sind beide Reaktionen stark exotherm.

Für die Bildungsgeschwindigkeiten für Formaldehyd bzw. für Kohlenmonoxyd wurden in Übereinstimmung mit der Literatur folgende Gleichungen benutzt:

$$r_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{y_1^{0,75}}{(1+y_1^{0,5})^{0,5}} \cdot p^{0,75} \cdot k_{01} \cdot \exp(-E_1/RT) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right]$$

$$r_{\text{CO}} = (y_{1,0} - y_3) \cdot p \cdot k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right]$$

Als Reaktormodell wurde das stationäre pseudohomogene zweidimensionale Reaktormodell eingesetzt. Für die Anwendung dieses Reaktormodells waren u.a. folgende Gründe ausschlaggebend:

Untersuchungen an einem Reaktor geringeren Durchmessers als der bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen eingesetzten Reaktor ließen erwarten, daß eine Beschreibung der chemischen und physikalischen Vorgänge im Reaktor mit einem eindimensionalen Reaktormodell nicht mehr oder nur sehr schlecht vorgenommen werden konnte.

Bei den hohen Wärmetönungen der ablaufenden Reaktionen und dem gegenüber früheren Arbeiten größeren Durchmesser des Reaktors war ein vereinfachender Ansatz für den Temperaturverlauf in radialer Richtung nicht mehr statthaft.

Hinsichtlich der Übertragbarkeit der Ergebnisse der Reaktormodellierung auf andere Betriebsbedingungen und unterschiedliche Reaktorgeometrie ist die Verwendung eines differenzierteren Reaktormodells sicherer und damit besser.

Der eingesetzte Schüttschichtreaktor war als Einzelrohr eines industriellen Rohrbündelreaktors konzipiert. Die Umgebungsbedingungen der einzelnen Rohre eines Rohrbündelreaktors wurden durch Thermostatisierung des Reaktors simuliert. Der Durchmesser des Schüttschichtreaktors betrug 0,032 m, die Schüttschichthöhe des Katalysators war 0,5m. Der stückige Katalysator hatte einen Äquivalentdurchmesser (mittlerer Durchmesser der volumengleichen Kugel) von $0,29 \cdot 10^{-2}$ m, das relative Leerraumvolumen der Schüttung hatte den Wert 0,492 und die Schüttdichte betrug $1,122 \cdot 10^3$ kg/m³.

Im Verlauf der durchgeführten Experimente wurden die folgenden Betriebsbedingungen des Reaktors variiert:

Die Eintrittstemperatur der Reaktanden

Die Eingangskonzentrationen der Reaktanden

Die Querschnittsbelastung des Reaktors

Während der Versuche wurden folgende Größen im Reaktor gemessen: Der Temperaturverlauf in der Reaktorachse und der Reaktorwand sowie bei einigen Versuchen die axialen Konzentrationsverläufe von Formaldehyd und Methanol. Hinzu kamen die Eingangskonzentrationen der Reaktanden sowie die Konzentrationen der Produkte. Für jeden Versuch wurde eine Methanolbilanz aufgestellt.

Mit den aufgrund der Auswertung eines einzelnen Versuches erhaltenen optimalen Werten für die kinetischen Parameter (Stoßfaktoren, Aktivierungsenergien) und die Wärmetransportparameter (effektive radiale Wärmeleitfähigkeit der durchströmten Schüttung, Wandwärmeübertragungskoeffizient) konnten die Meßergebnisse der übrigen Versuche –auch für unterschiedliche Betriebsbedingungen – und das Verhalten des Reaktors vorhergesagt werden. Die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturen lagen dabei zwischen 2 bis 4 % (bezogen auf Celsius-Temperaturen). Mit der gleichen Genauigkeit konnten auch die gemessenen Konzentrationsverläufe wiedergegeben werden. Um diese gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Werten zu erzielen, konnten die in der Literatur bekannten Korrelationsbeziehungen zur Bestimmung der Parameterwerte für den Wärmetransport nicht verwandt werden. Die Wärmetransportparameter mußten zur Optimierung freigegeben werden, da die Modellgleichungen, die den Korrelationsbeziehungen zugrundeliegen und die Modellgleichungen, die in dieser Arbeit für die Wärmebilanz eingesetzt werden mußten, verschieden sind, Parameterwerte jedoch modellspezifisch sind.

Es konnte gezeigt werden, daß zumindest für stark exotherme Reaktionen das zweidimensionale Reaktormodell dem eindimensionalen Reaktormodell überlegen ist. Dies gilt sowohl hinsichtlich der Wiedergabe von gemessenen Temperatur- und Konzentrationsverläufen als auch hinsichtlich der Vorhersage des Reaktorverhaltens unter anderen Betriebsbedingungen.

8. Symbolverzeichnis

(soweit die Symbole nicht aus dem Text hervorgehen)

A_i	chemische Spezies
$A_p \left[\frac{m^2}{m^3} \right]$	spez. Partikeloberfläche
B_i	Bildungsgrad der chemischen Spezies i
$c_i \left[\frac{kmol}{m^3} \right]$	Konzentration der chemischen Spezies i
$c_{io} \left[\frac{kmol}{m^3} \right]$	Konzentration der chemischen Spezies i am Eingang des Reaktors
$c_i^* [-]$	dimensionslose Konzentration der chemischen Spezies i
$c_i^S \left[\frac{kmol}{m^3} \right]$	Konzentration der chemischen Spezies i an der Partikeloberfläche
$c_i^D \left[\frac{kmol}{m^3} \right]$	Konzentration der chemischen Spezies i innerhalb des Partikels
$c_p [KJ/kgK]$	spez. Wärme
$\bar{c}_p [KJ/kgK]$	mittlere spez. Wärme
$d_p [m]$	Partikeldurchmesser
$d_t [m]$	Reaktordurchmesser
$D_r \left[\frac{m^2}{s} \right]$	radialer Dispersionskoeffizient des Fluids
$D_z \left[\frac{m^2}{s} \right]$	axialer Dispersionskoeffizient des Fluids
$D_{r,eff} \left[\frac{m^2}{s} \right]$	radialer effektiver Dispersionskoeffizient der Schüttung
$D_{z,eff} \left[\frac{m^2}{s} \right]$	axialer effektiver Dispersionskoeffizient der Schüttung
$D_{p,eff} \left[\frac{m^2}{s} \right]$	effektiver Diffusionskoeffizient innerhalb des Partikels

E_j [J/kmol]	Aktivierungsenergie
F_Y	kritischer F-Wert
f_i	Restanteil der chemischen Spezies i
G [kg/m ² h]	Querschnittsbelastung
ΔG_B^O [J/kmol]	freie Bildungsenthalpie
ΔG_R^O [J/kmol]	freie Reaktionsenthalpie
$(\Delta H_R)_j$ [KJ/kmol]	Reaktionsenthalpie der j-ten Reaktion
ΔH_B^O [KJ/kmol]	Standardbildungsenthalpie
h_{fs} $\left[\frac{\text{KJ}}{\text{m}^2 \text{sK}} \right]$	Wärmeübergangskoeffizient Fluid-Solid
k_{o1} $\left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \left(\frac{\text{m}}{\text{N}} \right)^{0.75} \right]$	Stoßfaktor der 1. Reaktion
k_{o2} $\left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \frac{\text{m}^2}{\text{N}} \right]$	Stoßfaktor der 2. Reaktion
k_{fs} $\left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$	Stoffübertragungskoeffizient Fluid-Solid
K_p	Gleichgewichtskonstante
L [m]	Reaktorlänge
M_i [kg/kmol]	Molekulargewicht der chemischen Spezies i
$\bar{M}$ [kg/kmol]	mittleres Molekulargewicht
M	Anzahl der Reaktionen
N	Anzahl der chemischen Spezies
n	Anzahl der Versuche bzw. Meßstellen
$\dot{n}_i$ $\left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right]$	Molenstrom der chemischen Spezies i
$\dot{n}_{\text{ges}}$ $\left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right]$	Gesamt-molenstrom

O_m	$\left[\frac{m^2}{g} \right]$	massebezogene Oberfläche der Partikel
p	$\left[\frac{N}{m^2} \right]$	Druck
p_i	$\left[\frac{N}{m^2} \right]$	Partialdruck
p_N	$\left[\frac{N}{m^2} \right]$	Normdruck
Δp	$\left[\frac{N}{m^2} \right]$	Druckverlust
$\dot{q}_r$	$\left[\frac{KJ}{m^2 s} \right]$	radialer Wärmestrom
$\dot{q}_z$	$\left[\frac{KJ}{m^2 s} \right]$	axialer Wärmestrom
r	$[m]$	radiale Koordinate
r^*	$[-]$	dimensionslose radiale Koordinate
r_j	$\left[\frac{kmol}{m^3 s} \right]$	chemische Reaktionsgeschwindigkeit
R	$[m]$	Radius
$\mathcal{R}$	$[J/kmolK]$	allgemeine Gaskonstante
S		Wert der Zielfunktion
s^2		Schätzwert für die Fehlervarianz
T	$[K]$	Temperatur
T_O	$[K]$	Eintrittstemperatur
T_{AX}	$[K]$	axiale Temperatur
T_w	$[K]$	Wandtemperatur
T_K	$[K]$	Kühlmitteltemperatur
t_G	$[^{\circ}C]$	Temperatur der Gasuhr
t_R	$[^{\circ}C]$	Raumtemperatur

t	$[s]$	Zeit
t^*	$[-]$	dimensionslose Zeit
u	$\left[\frac{m}{s}\right]$	Leerrohrgeschwindigkeit
V	$[m^3]$	Volumen
$\dot{V}$	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$	Volumenstrom
w	$\left[\frac{Nl}{m^2h}\right]$	spez. Gasbelastung
w_i		Gewichtsfaktor
x_i		Molenbruch der chemischen Spezies i
y_i		Pseudomolenbruch der chemischen Spezies i
y	$[m]$	radiale Koordinate eines Partikels
z	$[m]$	axiale Koordinate
z^*	$[-]$	dimensionslose axiale Koordinate

Griechische Symbole

α_w	$\left[\frac{KJ}{m^2sK}\right]$	Wandwärmübergangskoeffizient
γ		Konfidenzzahl
ϵ	$\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$	relatives Leerraumvolumen, Porosität der Schüttung
η		Porenausnutzungsgrad
ϑ	$[-]$	dimensionslose Temperatur
ϑ_w	$[-]$	dimensionslose Wandtemperatur
λ	$[KJ/msK]$	Wärmeleitfähigkeit
λ_r	$\left[\frac{KJ}{msK}\right]$	radiale Wärmeleitfähigkeit des Fluids

λ_z [KJ/msK]	axiale Wärmeleitfähigkeit des Fluids
$\lambda_{r,eff}$ [KJ/msK]	radiale effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung
$\lambda_{z,eff}$ [KJ/msK]	axiale effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung
v_{ij}	stöchiometrischer Koeffizient der chemischen Spezies i in der j-ten Reaktion
ρ [kg/m ³]	Dichte
$\rho_{Schütt}$ [kg/m ³]	Schüttdichte
ρ_{Schein} [kg/m ³]	Scheindichte
ρ_{wahr} [kg/m ³]	wahre Dichte
σ^2	Fehlervarianz
τ [s]	Verweilzeit
ψ	Kreislaufverhältnis
Indices	
abs	absorbiert
ber	berechnet
gem	gemessen
ges	gesamt
o	bezogen auf Eingang
p	Partikel
pr	Produkt
s	Oberfläche bzw. Feststoff
schütt	Schüttung

Dimensionslose Kennzahlen

$$Bi = \frac{\alpha_w \cdot R}{\lambda_{r,eff}} \quad \text{Biot-Zahl}$$

$$Pe_{r,h} = \frac{u \cdot \rho \cdot c_p \cdot d_p}{\lambda_{r,eff}} \quad \text{radiale Peclet-Zahl für die Wärme}$$

$$Pe_{z,h} = \frac{u \cdot \rho \cdot c_p \cdot d_p}{\lambda_{z,eff}} \quad \text{axiale Peclet-Zahl für die Wärme}$$

$$Pe_{r,m} = \frac{u \cdot d_p}{D_{r,eff}} \quad \text{radiale Peclet-Zahl für die Masse}$$

$$Pe_{z,m} = \frac{u \cdot d_p}{D_{z,eff}} \quad \text{axiale Peclet-Zahl für die Masse}$$

9. Literaturverzeichnis

Literatur zu Abschnitt 2

- [2.1] V.W. Weekman jr., Laboratory Reactors and their Limitations, AIChE Journal 20 (1974) 5, S.833
- [2.2] C.O. Benett, M.B. Cutlip, C.C. Young, Gradientless reactors and transient methods in heterogeneous Catalysis, CES 27 (1972) S. 2255
- [2.3] K. Hedden, A. Löwe, Kreislaufapparaturen für kinetische Untersuchungen von Reaktionen gasförmig-fest, CIT 38 (1966) S. 846
- [2.4] Catalysis Reviews, H. Heinemann, J.J. Carberry, Vol. 10, M. Dekker Inc. New York (1975) S. 177
- [2.5] Coldwell, A.D., Colderbank, P.H., Brit.Chem.Eng. 14, 1199 (1969)
- [2.6] H. Hofmann, Bestimmung reaktionstechnischer Parameter industrieller Prozesse, Chimia 29 (1975) 4, S.159
- [2.7] C.N.Satterfield, G.W.Roberts, AIChEJ, 14, 159 (1968)
- [2.8] D.E. Mears, Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors, Ind.Eng.Chem. Process Des. Develop., Vol. 10, No. 4 (1971) , S.541
- [2.9] R.F. Benenati, C.B. Brosilow, Void Fraction Distribution in Beds of Spheres, A.I.Ch.E. Journal, Vol. 8 No. 3 (1962), S.359
- [2.10] L.C. Young, B.A. Finlayson, Axial Dispersion in Nonisothermal Packed Bed Chemical Reactors, Ind.Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, No. 4 (1973), S. 412

- [2.11] Zehner, Schlünder: CIT 42, 1970, S. 933
- [2.12] Diss. Zehner und Diss. Henneke, Karlsruhe 1972
- [2.13] Wash, Froment, CES, 26, 1971, S. 629
- [2.14] Froment, CIT 46,9, 1974, S. 374
- [2.15] J.M. Smith, Chemical Engineering Kinetics,
Mc Graw Hill, 1970
- [2.16] Bird, Stewart, Lightfoot, Transportphenomena,
John Wiley + Sons, Inc. London 1960
- [2.17] Kramers, Westerterp, Elements of Chemical
Reactors Design and Operation, Netherland
University Press, 1963
- [2.18] Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous
Catalysis, MIT Press, 1970
- [2.19] Institut für Technische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg, Dechema-Kursus: Planung und
Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathe-
matischer Modelle, Teil I und Teil II, Erlangen 1975
- [2.20] U.Hoffmann, H. Hofmann: Einführung in die Optimierung,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1971
- [2.21] D.M. Himmelblau: Process Analysis by Statistical
Methods, John Wiley and Sons, Inc. 1970

Literatur zu Abschnitt 3

- [3.1] J.F. Walker, Formaldehyd, 3. Auflage, Reinhold Publishing Corporation, New York, Chapman and Hall, Ltd., London 1964
- [3.2] Lehrbuch der Technischen Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974
- [3.3] Diplomarbeit Haupt, Erlangen 1973
- [3.4] Dissertation Ernst, Erlangen 1976
- [3.5] M. Dente, R. Poppi, I. Pasquon, Chim.Ind.(Milano), 46 (1964), 1326
- [3.6] M. Dente, A. Collina, I. Pasquon, Chim.Ind.(Milano), 48 (1966), 581
- [3.7] G.Emig, H.Hofmann, H. Friedrich, Chemical Reaction Engineering, Proc. of the 5th European/2nd Int.Symp. on Chem. Reaction Engineering, B5-23, Amsterdam 1972
- [3.8] W. Nebe, Analytische Interferometrie, Leipzig 1970
- [3.9] J. Budei, Pharm. Aeta Helvetia, 6 (1931), 1-54
- [3.10] Betriebsanleitung zum Gasanalysengerät Ultramat 1 (M5 2606), herausgegeben von der Firma Siemens, Bereich Meß- und Prozeßtechnik, Karlsruhe, November 1970
- [3.11] DPA, Offenlegungsschrift 2145851
- [3.12] J.M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, 2nd Edition, Mc Graw Hill (1970), S. 302

- [3.13] H.L. Ritter, L.E. Drake, Ind.Engng.Chemestry, Anal. Ed., 17 (1945), S. 782
- [3.14] Fortran-IV-Programm POROS, Inst.f. Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
- [3.15] R.Johne, D. Severin, Die Oberflächenmessung mit dem Areameter, CIT 37, 1 (1965), S. 57
- [3.16] C.Orr, Der derzeitige Stand der Methoden zur Bestimmung von Pulver-Oberflächen, CIT, 48,8,680 (1976)
- [3.17] Micromeritics Instrument Corporation, Instruction Manual Model 2100D, Sept. 1974
- [3.18] Privatmitteilung

Literatur zu Abschnitt 5

- [5.1] M.Dente, R.Poppi, I.Pasquon: Chimica e Industria 46, 1326 (1964)
- [5.2] M.Dente, I.Pasquon: Chimica e Industria 47, 359 (1965)
- [5.3] M.Dente, A.Collina: Chimica e Industria 47, 821 (1965)
- [5.4] J.H. Perry: Chemical Engineers' Handbook, S.3-134, Mc Graw Hill Book Co., New York 1963
- [5.5] Haupt, G.: Institut für Technische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg
- [5.6] J.V. Villadsen, W.E. Stewart, Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation, CES 22, 1483 (1967)
- [5.7] J.V. Villadsen, J.P. Sørensen, Solution of parabolic partial differential equations by a double Collocation method, CES 24, 1337 (1969)
- [5.8] G. Nagel, R. Adler, Anwendung der Kollokationsmethode auf die Berechnung polytroper Rohrreaktoren, Chem.Techn. 23, Heft 6, 335 (1971)
- [5.9] U.Hoffmann, G.Panthel, G.Emig: Standardprogramm zur Auslegung von Schüttschichtreaktoren (Ein- und Zweidimensionale Reaktorberechnung mit statistisch begründeter Parameterbestimmung aus Meßdaten) Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Programmbeschreibung in Vorbereitung
- [5.10] Carnahan, Luther, Wilkes: Applied Numerical Methods John Wiley + Sons (1969)
- [5.11] Fortran IV-Programm RKMN, Programmbeschreibung, Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

- [5.12] Stiefel, Schwarz, Rutishauser:
Numerik Symmetrischer Matrizen, Teubner Verlag
Stuttgart, 1968
- [5.13] Pure and Applied Chemistry, 5,403 (1962)

Literatur zu Abschnitt 6

- [6.1] J.E. Crider, A.S. Foss: Effective Wall Heat Transfer Coefficients and Thermal Resistances in Mathematical Models of Packed Beds, A.I.Ch.E. Journal, 1965,S.1012
- [6.2] El-Sawi, M. :Dissertation Erlangen 1976
- [6.3] Projektierungskurs 71/72, Fachgruppe Chemieingenieurwesen, Universität Erlangen-Nürnberg
- [6.4] G.Haupt:Studienarbeit, Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg,1972
- [6.5] U. Fland: Bestimmung effektiver Wärmeleitfähigkeiten in Schüttschichtreaktoren bei gleichzeitig ablaufenden chemischen Reaktionen, Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg

Für das Thema dieser Arbeit sowie für die fachliche und organisatorische Unterstützung bei ihrer Durchführung danke ich Herrn Prof. Dr.H.Hofmann sehr herzlich.

Herrn Dr. U. Hoffmann gilt mein besonderer Dank für seine wertvolle Unterstützung sowie Herrn Dr. G.Emig für seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Darüberhinaus möchte ich allen Mitarbeitern des Institutes die bei dieser Arbeit mitgewirkt haben für ihre Einsatzbereitschaft auch bei schwierig zu lösenden Problemen danken. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Roth und Herrn Schneider für den Versuchsaufbau, Herrn Geyer für die Messungen sowie Frau Schwarz und meiner Frau für die Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit.

Lebenslauf

Geburtstag:	18. 8. 1941	
Geburtsort:		Braunschweig
Vater:		Otto Panthel
Mutter:		Aenne, geb. Scholten
Ehefrau:		Petra, geb. Gottschalk
Volksschule:	1948 - 1952	Diesterwegschule Braunschweig
Gymnasium:	1952 - 1961	Gaußschule, mathematisch-natur- wissenschaftliches Gymnasium in Braunschweig
	1961	Abitur
Studium:	1961 - 1967	Maschinenbau an der Technischen Universität Braunschweig, Fach- richtung Verfahrenstechnik
	1964	Vordiplom
	1967	Hauptdiplom
Berufstätigkeit:	15.9.1967 - 30.6.1971	Firma Henkel u. Cie, Düssel- dorf Hauptabteilung Verfahrenstechnik als Verfahrenssingenieur
Wissenschaftliche Tätigkeit:	1.7. 1971 - 31.12. 1972	wissenschaftlicher Mitarbeiter
	1.1. 1973 - 15.2. 1973	Verwalter einer wissenschaft- lichen Assistentenstelle
	seit 16.2.1973	wissenschaftlicher Assistent am Institut für Technische Chemie I der Universität Er- langen-Nürnberg, Instituts- direktor Prof. Dr.H.Hofmann



